

Erkenntnisgewinne aus der Kristallgenese

Experimente für die Erdölindustrie

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der
Naturwissenschaften im Fachbereich Chemie
der Universität Duisburg-Essen

vorgelegt von

Sven Haferkamp

aus Essen

2010

Referent: Prof. Dr. R. Boese

Korreferent: Prof. Dr. A. Schönbucher

Tag der Disputation: 20.01.2011

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Dezember 2002 bis August 2010 im Institut für Anorganische Chemie der Universität Duisburg-Essen angefertigt.

Meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. R. Boese

gilt mein besonderer Dank für die Überlassung des Themas und die umfassende Betreuung der wissenschaftlichen Arbeit.

Danksagung

Herrn **Prof. Dr. Axel Schönbacher** danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Herrn **Dr. Ron Powell** (Scientific Advisor Halliburton Energy Services, Inc.) und **Dr. Lewis Norman** (Research Manager Halliburton Energy Services, Inc.) gilt mein Dank für die zahlreichen informativen Gespräche und die Überlassung von Erdölproben und Ölfeld-chemikalien.

Dem Konzern **Halliburton Energy Services, Inc.** danke ich für die langjährige finanzielle Unterstützung.

Mein besonderer Dank gilt **Herrn Dr. Michael Kirchner** für die ganzheitliche Betreuung meiner Arbeit und seine ausgiebige Geduld.

Bei Herrn **Dr. Carsten Schauerte** bedanke ich mich herzlich für seine motivierende Hilfsbereitschaft und Unterstützung.

Herrn **Dipl. Chem. Thorsten Omlor** danke ich für zahllose anregende Diskussionen und seinen Beistand in allen Phasen der Arbeit.

Frau **Dipl. Chem. Nadja Tajnsek**, Herrn **Dr. Sebastian Cirkel** und Herrn **Dr. Rüdiger Latz** danke ich für die vielen fruchtbaren Gespräche.

Herrn **Dipl. Ing. D. Bläser** danke ich für seine umfassende Hilfe rund um die praktische Einkristallstrukturanalyse.

Herrn **Dipl. Ing. Darius Kotzur** möchte ich herzlich für die langjährige Zusammenarbeit und technische Unterstützung bei vielen Experimenten danken.

Frau **Tina Buiting** danke ich für ihre unermüdliche und großzügige Hilfsbereitschaft, vor allem in der Endphase des Schreibens.

Für die präzise Anfertigung von optischen und mechanischen Bauteilen sowie besonders anspruchsvollen Glasküvetten möchte ich den **Mitarbeitern der Werkstätten der Universität Duisburg-Essen**, insbesondere **Herrn Dipl. Ing. Heinrich-Peter Kutsch**, für die konstruktive Zusammenarbeit meinen Dank aussprechen.

Auch danke ich allen nicht erwähnten aktuellen und ehemaligen **Mitgliedern und Gästen der Arbeitsgruppe** von Prof. Dr. Roland Boese für das kollegiale Klima, die breite Unterstützung und die erfolgreiche Zusammenarbeit.

Frau Jessica Sonnberger danke ich für die kritische Durchsicht der vorliegenden Arbeit.

Besonders herzlich danke ich **Herrn Prof. Dr. Roland Boese** für sein ausdauerndes Verständnis und seine Lebenshilfe die er mir zuteil werden ließ.

Abschließend möchte ich mich ganz herzlich bei meiner gesamten **Familie** und meinen **Freunden** bedanken, die mir in besonders schweren Zeiten geduldig zur Seite standen.

*Nur wer sein Ziel kennt,
findet den Weg*

(Lao-Tse)

Meiner Mutter und meinen Brüdern gewidmet

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielsetzung	1
2	Die Genese von Kristallen aus Lösungen.	3
2.1	Der Kristallisationszwang	3
2.2	Der Kristallkeim.....	6
2.2.1	Primäre homogene Keimbildung	7
2.2.2	Primäre heterogene Keimbildung	15
2.2.3	Sekundäre Keimbildung.....	17
2.3	Der Kristallembryo.....	18
2.4	Wie misst man Anzahl und Größe von Kristallkeimen und -embryos?.....	21
2.4.1	Die statische Lichtstreuung	22
2.4.2	Die dynamische Lichtstreuung.....	26
3	Ölfeldchemie	31
3.1	Pipelineproblematik / Inhibitoren	33
3.1.1	Erdöl.....	33
3.1.2	Erdgas.....	37
3.2	Fracturing / Crosslinker.....	45
4	Kristallisationsexperimente für die Ölfeldchemie	49
4.1	Paraffine	51
4.1.1	Untersuchungsstrategie	52
4.1.2	Kristallisationen ohne Inhibitor	61
4.1.3	Kristallisationen mit Inhibitor	68
4.1.4	Zusammenfassende Betrachtung.....	79
4.2	Entwicklung einer Durchflusszelle für pulverdiffraktometrische Messungen in Bragg-Brentano Geometrie.....	81

4.3	Entwicklung einer Hochdruckzelle für Gashydrate für SLS Streulichtmessungen.....	86
4.4	Crosslinker	89
4.4.1	Auf der Suche nach einer Struktur	89
4.4.2	Crosslinker & Crosslinked Gel	89
4.4.3	Fragestellungen zum <i>crosslinker</i> Cl-23.....	92
4.4.4	Vernetzungsexperimente mit Cl-23 als <i>crosslinker</i>	92
4.4.5	CSD-Recherche	94
4.4.6	Kristallisationsexperimente mit Cl-23	96
4.4.7	Kristallisationsversuche von Zirkoniumlactat.....	97
4.4.8	Tetrakis(<i>l</i> -lactato)-Zirkonium(IV).....	98
4.4.9	Vergleich mit Zirkoniumoxalaten	108
4.4.10	Funktion von Zirkoniumlactaten als <i>crosslinker</i>	109
5	Zusammenfassung	113
6	Anhänge	115
6.1	Technische Daten der Ölfeldchemikalien von Halliburton.....	115
6.2	Löslichkeiten	119
6.2.1	Löslichkeiten von <i>n</i> -Octacosan in <i>n</i> -Decan	119
6.3	Fotos SLS Messung sh043	120
6.4	Größenbereichzuordnung des SLS Systems	123
6.5	Übersicht Partikelgrößenstandard	125
6.6	Platin-Widerstandsthermometer	126
6.7	Ergänzende Daten zu Partikelmessungen	127
6.7.1	Messung sh033	127
6.7.2	Messung sh043	129
6.7.3	Messung sh026	132

7	Glossar zur Ölfeldchemie.....	135
8	Literaturverzeichnis.....	139
9	Lebenslauf.....	151
10	Erklärung.....	153

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1	Löslichkeitsdiagramm mit Löslichkeitskurve (a) und Überlöslichkeitskurve (b), Auftragung Stoffmengenkonzentration c gegen die Temperatur T . Der Bereich zwischen den Kurven a und b ist der metastabile Übersättigungsbereich. ^[17]	4
Abbildung 2-2	Mechanismen zur Keimbildung bei der Kristallisation aus Lösungen. ^[4;28]	6
Abbildung 2-3	Keimbildungsrate und Wachstum als Funktion der Übersättigung. ^[1]	7
Abbildung 2-4	Symbolische Darstellung einer Kristalloberfläche bei Übersättigung innerhalb der metastabilen Zone.	9
Abbildung 2-5	Freie Enthalpie und deren Oberflächen- und Volumenanteil eines kugelförmigen Kristallkeims. r_c ist der kritische Radius. ^[1]	11
Abbildung 2-6	Kinematische Entwicklung der Kristallwachstumsgrenze. Die langsamsten Kristall-wachstumsfronten bestimmen die Wachstumsform. ^[1;21]	12
Abbildung 2-7	Verschiedene Stadien des Flächenwachstums einer Oberfläche (von links nach rechts: vollständige Fläche; Wachstum vom Rand; Wachstumstellen & Nukleationszentren auf der Oberfläche; spezielle Lagen auf der Oberfläche eines Kristalls gekennzeichnet durch ihre Bindungsenergien.	13
Abbildung 2-8	Teilschritte beim Einbau molekularer Bausteine in eine Kristalloberfläche nach <i>Elwell</i> und <i>Scheel</i> . ^[28;36]	14
Abbildung 2-9	Polynukleares Wachstum; die Zahlen kennzeichnen die Schichtebenen des Wachstums.	14
Abbildung 2-10	Heterogene Keimbildung: Schematische Darstellung eines an einer artfremden Oberfläche anhaftenden Keims mit unterschiedlichen Kontaktwinkeln.	15

Abbildung 2-11	Homogene und heterogene Keimbildung gegen die Unterkühlung (Übersättigung) aufgetragen.	16
Abbildung 2-12	Wachstum an Schraubenversetzung. ^[42-44]	19
Abbildung 2-13	Verteilung der Rayleigh-Streustrahlung bei Einstrahlung von monochromatischem, senkrecht polarisiertm Licht.	22
Abbildung 2-14	Die Verteilung der Rayleigh-Streustrahlung bei Einstrahlung monochromatischen, unpolarisierten Lichts ist sowohl abhängig von Θ als auch von ϕ . ^[52]	24
Abbildung 2-15	Mit wachsender Teilchengröße wächst einmal die Streuintensität I_s stark an und gleichzeitig ändert sich die Verteilung des Streulichtes zur Vorwärtsstreuung.	25
Abbildung 2-16	Intensitätsfluktuation über die Zeit t .	28
Abbildung 2-17	AKF mit Γ als reziproker Relaxationszeit $1/\Gamma$, Γ entspricht der Zeit, bei der die AKF den Wert $1/e$ erreicht hat.	29
Abbildung3-1	A) Foto übernommen von <i>G. A. Mansoori</i> ^[64] ; B) Foto übernommen von <i>H. C. Fogler</i> ^[65] ; C) Foto übernommen von Baker Hughes Incorporated ^[66] ; D) Foto übernommen von PanTerra Geoconsultants B.V. ^[67] ; E) & F) Foto übernommen von Chemex Inc. ^[68]	33
Abbildung 3-2	Die Abbildungen zeigen die Entnahme einer Gashydrat-Verstopfung aus einer Erdgas-Pipeline auf einer Erdgas-Plattform, der staatlichen Ölfirma „Petrobras“, in Brasilien. Es kann Wochen bis Monate dauern bis eine solche Verstopfung sicher aus den Rohrleitungen beseitigt ist. ^[76]	37
Abbildung 3-3	a) Schematische Darstellung einer Gashydratstruktur. Die grünen Sphären kennzeichnen den möglichen Aufenthaltsraum der Gasmoleküle. ^[84;85] b) SEM Aufnahme von im Labor hergestellten Gashydrat-Kristallen mit charakteristischen kubisch bis kuppelartigen kleinen Kristalloberflächen. ^[86]	38
Abbildung 3-4	Strukturen der Gashydrate S-I, S-II und S-H. ^[87]	39

Abbildung 3-5	Ein Schnitt einer reinen Gashydratlage zeigt ein poriges, schwammähnliches Gefüge. ^[95;96]	41
Abbildung 3-6	Schmelzende Methanhydratbrocken in der Hand. Während das bei der Zersetzung frei werdende Methan eine konstante Flamme speist ("Brennendes Eis"), tropft das frei werdende Wasser ab. ^[101]	41
Abbildung 3-7	Globale Verteilung organischen Kohlenstoffs basierend auf Recherchen von <i>Kvenvolden</i> (GEOMAR). ^[96;104]	42
Abbildung 3-8	Schematische Darstellung einer <i>hydraulic fracturing</i> Operation. ^[114]	46
Abbildung 3-9	Luftaufnahme mit Blick auf eine <i>hydraulic fracturing</i> Operation durch Halliburton, Bohrloch Devon Energy's Haygood No. 11H in der Nähe von Carthage, Texas (USA). ^[120]	47
Abbildung 3-10	Typische Zusammensetzung eines <i>fracturing fluids</i> . ^[121]	48
Abbildung 4-1	a) Kristallisationskammer. A: Schlenkgefäß, B: Kühlmantel, C: Vakuummantel, D: Anschlüsse für Kühlmittelkreislauf, E: Anschlussmöglichkeit für Schutzgas- oder Vakuum. b) Foto einer Kristallisationskammer, mit Magnetrührfisch und Magnetrührer.	52
Abbildung 4-2	Messaufbau und sensitiver Bereich des Laser Particle Counter Model ILI-1000 der Firma Spectrex.	57
Abbildung 4-3	Links: Kristallisationszelle aus Glas mit planparallelen Sichtfenstern; Rechts: Kompletter Messaufbau des Laser Particle Counter Model ILI-1000 der Firma Spectrex mit modifizierter Peripherie.	58
Abbildung 4-4	Messungen von Partikelgrößenstandards. Die schwarzen Punkte geben die Referenzwerte mit Standardabweichungsbalken, die roten Punkte die gemessenen Werte mit dem Laser Particle Counter Model ILI-1000 der Firma Spectrex wieder.	59

- Abbildung 4-5 Temperatur und Gesamtpartikelanzahl, aufgetragen gegen die Zeit von *n*-Octacosan in *n*-Decan ($w = 4\%$) (Spectrex/SLS, Messung sh033, Gesamtmessung). 62
- Abbildung 4-6 Temperatur und Gesamtpartikelzahl, aufgetragen gegen die Zeit von *n*-Octacosan in *n*-Decan ($w = 4\%$) (Spectrex/SLS, Messung sh033, erster Kristallisationszyklus, Zeitindex 04:40 bis 05:30) 64
- Abbildung 4-7 Kristallisationsküvette illuminiert durch den rotierenden Strahl des Lasers. Links vor der Kristallisation, rechts nach der Kristallisation von *n*-Octacosan. 64
- Abbildung 4-8 Temperatur und Anzahl der Partikel im Größenbereich 1-2 μm , aufgetragen gegen die Zeit von *n*-Octacosan in *n*-Decan ($w = 4\%$) (Spectrex/SLS, Messung sh033, Gesamtmessung). 66
- Abbildung 4-9 Temperatur und Anzahl der Partikel im Größenbereich 2-3 μm , aufgetragen gegen die Zeit von *n*-Octacosan in *n*-Decan ($w = 4\%$) (Spectrex/SLS, Messung sh033, Gesamtmessung). 66
- Abbildung 4-10 Temperatur und Gesamtpartikelzahl, aufgetragen gegen die Zeit von *n*-Octacosan in *n*-Decan ($w = 4\%$) (Spectrex/SLS, Messung sh033, zweiter Kristallisationszyklus, Zeitindex 13:50 bis 15:00) 67
- Abbildung 4-11 Kristallisationsküvette mit faserartig kristallisiertem *n*-Octacosan ($w = 4,0\%$) in *n*-Decan mit Parachek 140 ($w = 0,5\%$) bei 15 °C. 69
- Abbildung 4-12 Mikroskopische Aufnahme nach Verdampfungskristallisation (50x Vergrößerung). Links: *n*-Octacosan ($w = 4,0\%$) grobkristallin verwachsen aus *n*-Decan; Rechts: *n*-Octacosan ($w = 4,0\%$) aus *n*-Decan mit Zusatz an Parachek 140 ($w = 4,0\%$). 69
- Abbildung 4-13 Temperatur und Gesamtpartikelanzahl, aufgetragen gegen die Zeit von *n*-Octacosan in *n*-Decan ($w = 4\%$) inkl. Parachek 140 ($w = 0,4\%$) (Spectrex/SLS, Messung sh043, Gesamtmessung). 70

Abbildung 4-14	Temperatur und Gesamtpartikelanzahl, aufgetragen gegen die Zeit von <i>n</i> -Octacosan in <i>n</i> -Decan ($w = 4\%$) inkl. Parachek 140 ($w = 0,4\%$) (Spectrex/SLS, Messung sh043, Zeitindex 11:00 bis 17:00).	71
Abbildung 4-15	Temperatur und Gesamtpartikelanzahl, aufgetragen gegen die Zeit von <i>n</i> -Octacosan in <i>n</i> -Decan ($w = 4\%$) inkl. Parachek 140 ($w = 0,4\%$) (Spectrex/SLS, Messung sh043, Zeitindex 16:00 bis 17:00).	72
Abbildung 4-16	<i>n</i> -Octacosan nach Verdampfungskristallisation bei Raumtemperatur aus <i>n</i> -Decan mit Parachek 160 ($w = 4,0\%$).	73
Abbildung 4-17	Pulverdiffraktogramm von <i>n</i> -Octacosan (blau), <i>n</i> -Octacosan mit Parachek 140 (cyan) und <i>n</i> -Octacosan mit Parachek 160 (rot).	74
Abbildung 4-18	Temperatur und Gesamtpartikelanzahl, aufgetragen gegen die Zeit, von <i>n</i> -Octacosan in <i>n</i> -Decan ($w = 4\%$) inkl. Parachek 160 ($w = 0,4\%$) (Spectrex/SLS, Messung sh026, Gesamtmessung).	76
Abbildung 4-19	Temperatur und Gesamtpartikelanzahl, aufgetragen gegen die Zeit, von <i>n</i> -Octacosan in <i>n</i> -Decan ($w = 4\%$) inkl. Parachek 160 ($w = 0,4\%$) (Spectrex/SLS, Messung sh026, erster Kristallisationszyklus, Zeitindex 03:10 bis 04:10).	77
Abbildung 4-20	Temperatur und Gesamtpartikelanzahl, aufgetragen gegen die Zeit, von <i>n</i> -Octacosan in <i>n</i> -Decan ($w = 4\%$) inkl. Parachek 160 ($w = 0,4\%$) (Spectrex/SLS, Messung sh026, zweiter Kristallisationszyklus, Zeitindex 12:30 bis 13:30).	77
Abbildung 4-21	Temperatur und Partikelanzahl einzelner <i>bins</i> , aufgetragen gegen die Zeit von <i>n</i> -Octacosan in <i>n</i> -Decan ($w = 4\%$) inkl. Parachek 160 ($w = 0,4\%$) (Spectrex/SLS, Messung sh026, Zeitindex 00:00 bis 04:00).	78
Abbildung 6-1	Durchflusszelle für pulverdiffraktometrische Messungen in Bragg-Brentano-Geometrie. Detailansicht der offenen Rückseite. Es sind	

die Kühlkreislaufkanäle, die zur Kühlung der vorderseitigen Kristallisationskammer dienen, zu sehen. 82

Abbildung 6-2 Durchflussszelle für pulverdiffraktometrische Messungen in Bragg-Brentano-Geometrie. Detailansicht der verschlossenen Rückseite. Es sind die Anschlüsse für die temperierte *n*-Paraffin-Lösung (innen) und die Anschlüsse für die Temperierflüssigkeit (außen) abgebildet. 82

Abbildung 6-3 Durchflussszelle für pulverdiffraktometrische Messungen in Bragg-Brentano-Geometrie. Detailansicht der offenen Vorderseite. Es ist in der Mitte der Durchflußzelle eine Aussparung zu sehen, in welche die Kristallisationskammer des gewünschten Materials eingesetzt werden kann. 83

Abbildung 6-4 Durchflussszelle für pulverdiffraktometrische Messungen in Bragg-Brentano-Geometrie. Detailansicht der offenen Vorderseite. Es ist in der Mitte der Durchflußzelle eine eingesetzte Kristallisationskammer aus Stahl zu sehen. Über die Kammer ist eine Mylar-Folie gespannt 83

Abbildung 6-5 Durchflussszelle für pulverdiffraktometrische Messungen in Bragg-Brentano-Geometrie. Detailansicht der geschlossenen Vorderseite. Es ist in der Mitte der Durchflußzelle unter den Aussparungen für den Röntgenstrahl die eingesetzte Kristallisationskammer zu erkennen. 84

Abbildung 6-6 Während der Kühlkreislauf der Kristallisationszelle mit einer Temperierflüssigkeit eines Thermostaten betrieben wird, erfolgt die Temperierung der *n*-Paraffinlösung über diese größer dimensionierte Abwandlung der Kristallisationszelle aus Abbildung 4-1. Aus diesem temperierten Vorratsgefäß wird *n*-Paraffin-Lösung über identisch temperierte Schläuche abgesaugt und in die Kristallisationskammer der Durchflussszelle transportiert. 84

Abbildung 4-22 Einfache Variante der Gashydrat-Druckzelle für Streulichtexperimente mit der SLS-Methode. 86

Abbildung 4-23	Einfache Variante der Gashydrat-Druckzelle für Streulichtmessungen im Strahlengang des Spectrex/SLS-Messsystems positioniert.	87
Abbildung 4-24	Neuentwickelte verbesserte Gashydratdruckzelle für Streulichtmessungen mit der SLS-Methode.	88
Abbildung 4-25	Carboxymethylhydroxypropylguar (CMHPG)	90
Abbildung 4-26	CMHPG mit Cl-23 vernetzt zu einem farblosen, elastischem Gel (Herstellung bei pH=6 und 55 °C).	93
Abbildung 4-27	Struktur des Al-Lactat Komplexes (VEPPOV). Dargestellt sind beide Moleküle in der asymmetrischen Einheit ($Z'=2$).	95
Abbildung 4-28	Mikroskopische Aufnahme rhomboedrischer und verwachsener Kristalle von Tetrakis(<i>l</i> -lactato)-Zirkonium(IV).	99
Abbildung 4-29	Aus Einkristalldaten berechnetes (rot) und gemessenes (schwarz) Pulver-diffraktogramm von Tetrakis(<i>l</i> -lactato)-Zirkonium(IV). Messparameter: Siemens D5000, Kapillare, Messzeit 13 Stunden.	102
Abbildung 4-30	Pulverdiffraktogramm einer unbekannten Phase. Messparameter: STOE (Image- Plate-Detektor), Kapillare, Messzeit 1 Stunde.	103
Abbildung 4-31	Lewisstrukturformel von Tetrakis(<i>l</i> -lactato)-Zirkonium(IV).	103
Abbildung 4-32	Darstellung der Struktur von Tetrakis(<i>l</i> -lactato)-Zirkonium(IV) unter Hervorhebung des gefundenen verzerrt quadratisch antiprismatischen Koordinationspolyeders.	104
Abbildung 4-33	Strang der Moleküle entlang [100] mit eingezeichneten Wasserstoffbrücken-bindungen.	105
Abbildung 4-34	Ausschnitt aus der Packung mit Blick in Richtung [100]. Eingezeichnet sind zusätzliche C–H \cdots O ($d = 2.35 \text{ \AA}$; $D = 3.268(3) \text{ \AA}$; $\theta = 142^\circ$) Kontakte.	107
Abbildung 4-35	Darstellung der Kette von <i>catena</i> -Poly[<i>N</i> -methylpiperazinium(2+) [[bis(oxalato- κ^2 -O, O')zirconate(IV)]- μ_2 -oxalato- κ^4 O, O' : O'' , O''']]	

	entlang [010]. ^[163] Das Gegenion der polyanionischen Kette ist hier nicht dargestellt.	108
Abbildung 4-36	Tetramer-Struktur von Zirconylchloride-Octahydrat. ^[167]	109
Abbildung 4-37	Verbrücktes Zirkoniumlactat-Dimer berechnet durch UFF (Universal Force Field) auf Basis von EXAFS Messungen. ^[170;171]	110
Abbildung 4-38	Lewisstrukturformel eines über Hydroxygruppen verknüpften Zirkoniumtetramer mit insgesamt acht Lactat-Liganden. ^[172]	111
Abbildung 6-7	Temperatur und Anzahl der Partikel im Größenbereich 1-2 µm , aufgetragen gegen die Zeit von <i>n</i>-Octacosan in <i>n</i>-Decan (w = 4,0%) ; Spectrex/SLS-Messung sh033; links: 1. Zyklus, Zeit: 04:40 bis 05:50; rechts: 2. Zyklus, Zeit: 13:50-15:00.	127
Abbildung 6-8	Temperatur und Anzahl der Partikel im Größenbereich 2-3 µm , aufgetragen gegen die Zeit von <i>n</i>-Octacosan in <i>n</i>-Decan (w = 4,0%) ; Spectrex/SLS-Messung sh033; links: 1. Zyklus, Zeit: 04:40 bis 05:50; rechts: 2. Zyklus, Zeit: 13:50-15:00.	128
Abbildung 6-9	Temperatur und Anzahl der Partikel im Größenbereich 3-4 µm , aufgetragen gegen die Zeit von <i>n</i>-Octacosan in <i>n</i>-Decan (w = 4,0%) ; Spectrex/SLS-Messung sh033; links: 1. Zyklus, Zeit: 04:40 bis 05:50; rechts: 2. Zyklus, Zeit: 13:50-15:00.	128
Abbildung 6-10	Temperatur und Anzahl der Partikel im Größenbereich 1-2 µm , aufgetragen gegen die Zeit von <i>n</i>-Octacosan in <i>n</i>-Decan (w = 4,0%) inkl. Parachek 140 (w = 0,4%) ; Spectrex/SLS-Messung sh043; links: Zeit: 11:00 bis 17:00; rechts: Zeit: 15:50-17:00.	129
Abbildung 6-11	Temperatur und Anzahl der Partikel im Größenbereich 2-3 µm , aufgetragen gegen die Zeit von <i>n</i>-Octacosan in <i>n</i>-Decan (w = 4,0%) inkl. Parachek 140 (w = 0,4%) ; Spectrex/SLS-Messung sh043; links: Zeit: 11:00 bis 17:00; rechts: Zeit: 15:50-17:00.	129

- Abbildung 6-12 Temperatur und Anzahl der Partikel im Größenbereich **3-4 μm** , aufgetragen gegen die Zeit von ***n*-Octacosan in *n*-Decan (w = 4,0%) inkl. Parachek 140 (w = 0,4%)**; Spectrex/SLS-Messung sh043; **links:** Zeit: 11:00 bis 17:00; **rechts:** Zeit: 15:50-17:00. 130
- Abbildung 6-13 Temperatur und Anzahl der Partikel im Größenbereich **4-5 μm** , aufgetragen gegen die Zeit von ***n*-Octacosan in *n*-Decan (w = 4,0%) inkl. Parachek 140 (w = 0,4%)**; Spectrex/SLS-Messung sh043; **links:** Zeit: 11:00 bis 17:00; **rechts:** Zeit: 15:50-17:00. 130
- Abbildung 6-14 Temperatur und Anzahl der Partikel im Größenbereich **5-6 μm** , aufgetragen gegen die Zeit von ***n*-Octacosan in *n*-Decan (w = 4,0%) inkl. Parachek 140 (w = 0,4%)**; Spectrex/SLS-Messung sh043; **links:** Zeit: 11:00 bis 17:00; **rechts:** Zeit: 15:50-17:00. 130
- Abbildung 6-15 Temperatur und Anzahl der Partikel im Größenbereich **6-7 μm** , aufgetragen gegen die Zeit von ***n*-Octacosan in *n*-Decan (w = 4,0%) inkl. Parachek 140 (w = 0,4%)**; Spectrex/SLS-Messung sh043; **links:** Zeit: 11:00 bis 17:00; **rechts:** Zeit: 15:50-17:00. 131
- Abbildung 6-16 Temperatur und Anzahl der Partikel im Größenbereich **7-8 μm** , aufgetragen gegen die Zeit von ***n*-Octacosan in *n*-Decan (w = 4,0%) inkl. Parachek 140 (w = 0,4%)**; Spectrex/SLS-Messung sh043; **links:** Zeit: 11:00 bis 17:00; **rechts:** Zeit: 15:50-17:00. 131
- Abbildung 6-17 Temperatur und Anzahl der Partikel im Größenbereich **8-9 μm** , aufgetragen gegen die Zeit von ***n*-Octacosan in *n*-Decan (w = 4,0%) inkl. Parachek 140 (w = 0,4%)**; Spectrex/SLS-Messung sh043; **links:** Zeit: 11:00 bis 17:00; **rechts:** Zeit: 15:50-17:00. 131

- Abbildung 6-18 Temperatur und Anzahl der Partikel im Größenbereich **1-2 μm** , aufgetragen gegen die Zeit von ***n*-Octacosan in *n*-Decan (w = 4,0%) inkl. Parachek 160 (w = 0,3%)**; Spectrex/SLS-Messung sh026; **links:** 1. Zyklus, Zeit: 03:10 bis 04:10; **rechts:** 2. Zyklus, Zeit: 12:30-13:30. 132
- Abbildung 6-19 Temperatur und Anzahl der Partikel im Größenbereich **2-3 μm** , aufgetragen gegen die Zeit von ***n*-Octacosan in *n*-Decan (w = 4%) inkl. Parachek 160 (w = 0,3%)**; Spectrex/SLS-Messung sh026; **links:** 1. Zyklus, Zeit: 03:10 bis 04:10; **rechts:** 2. Zyklus, Zeit: 12:30-13:30. 132
- Abbildung 6-20 Temperatur und Anzahl der Partikel im Größenbereich **3-4 μm** , aufgetragen gegen die Zeit von ***n*-Octacosan in *n*-Decan (w = 4%) inkl. Parachek 160 (w = 0,3%)**; Spectrex/SLS-Messung sh026; **links:** 1. Zyklus, Zeit: 03:10 bis 04:10; **rechts:** 2. Zyklus, Zeit: 12:30-13:30. 133
- Abbildung 6-21 Temperatur und Anzahl der Partikel im Größenbereich **4-5 μm** , aufgetragen gegen die Zeit von ***n*-Octacosan in *n*-Decan (w = 4%) inkl. Parachek 160 (w = 0,3%)**; Spectrex/SLS-Messung sh026; **links:** 1. Zyklus, Zeit: 03:10 bis 04:10; **rechts:** 2. Zyklus, Zeit: 12:30-13:30. 133
- Abbildung 6-22 Temperatur und Anzahl der Partikel im Größenbereich **5-6 μm** , aufgetragen gegen die Zeit von ***n*-Octacosan in *n*-Decan (w = 4%) inkl. Parachek 160 (w = 0,3%)**; Spectrex/SLS-Messung sh026; **links:** 1. Zyklus, Zeit: 03:10 bis 04:10; **rechts:** 2. Zyklus, Zeit: 12:30-13:30. 133

1 Einleitung und Zielsetzung

Die Chemie, als zentrale Wissenschaft, beschäftigt sich mit dem Studium der Eigenschaften und des Verhaltens von Materie. Dabei liegen die Ursachen für die Eigenschaften und das Verhalten der Materie in der submikroskopischen Welt der Atome und Moleküle aus denen sie aufgebaut ist. Die Chemie, als innovative Wissenschaft, versteht sich vor allem als ein nutzbringendes Forschungsgebiet. Es existiert praktisch kaum ein Lebensbereich, in dem die Chemie nicht hilft unsere Zukunft zu gestalten. Die komplexen Probleme die uns in der modernen Welt begegnen gilt es zu entschlüsseln und in einer einfacheren Form zu betrachten und mit den Mitteln zu lösen, die zur Verfügung stehen oder darauf aufbauend neue brauchbare Methoden zu entwickeln.

Das Erlangen von Wissen über Kristallisationsbedingungen, Kristallisationsmechanismen und die Struktur eines Kristalls ermöglicht das weitergehende Verständnis molekularer Zusammenhänge. Mittelpunkt aller Bemühungen in dieser Arbeit ist die Bearbeitung von Problemstellungen aus der Ölindustrie, durch Röntgenbeugungstechniken der Strukturaufklärung und die Beobachtung und Auswertung von Kristallisationsprozessen auf submikroskopischer Ebene.

Für die Einblicke in Kristallisationsprozesse sollten Lichtstreuemethoden verwendet werden. Dazu war eine intensive Einarbeitung in das Thema und die Entwicklung von geeigneten Untersuchungsstrategien notwendig. Die benötigten Grundlagen zur Genese von Kristallen und deren Beobachtung durch Lichtstreuemethoden werden in Kapitel 2 angesprochen.

Kapitel 3 beinhaltet die Vorstellung von ausgesuchten Fragestellungen aus der Ölfeldchemie. Zunächst werden die Probleme der Pipelineverstopfung durch Paraffine und Gashydrate aufgezeigt. Durch Kristallisations-Inhibitoren sollen derart unerwünschte Kristallisationen vermindert oder vermieden werden. Die genaue molekulare Wirkung der Inhibitoren ist allerdings in vielen Fällen noch unverstanden. Ebenso wenig weiß man über die Wirkungsweise von *crosslinkern* beim *hydraulic fracturing*. Nach der Einführung in diese Komplexe Thematik

werden in Kapitel 4 erarbeitete Untersuchungsstrategien und Lösungsansätze vorgestellt und diskutiert.

2 Die Genese von Kristallen aus Lösungen.

Das Studium von Kristallen und deren Wachstum hat eine lange Tradition.^[1-7] Das Verstehen der Prozesse, die die Keimbildung und das Kristallwachstum steuern, ist jedoch erst seit jüngster Zeit von zunehmendem Interesse.^[8-10] In der Praxis der Kristall-Konstruktion (*crystal engineering*[†]) ist die genaue Kenntnis der Kristallgenese für die Kontrolle und Diskussion von molekularen und makroskopischen Eigenschaften von unschätzbarem Wert, wenn nicht sogar unerlässlich.^[10;12] Durch das Wissen über Kristallisationsbedingungen und Kristallisationsmechanismen sind polymorphe Modifikationen besser zugänglich und kontrollierbar. Auch die Inhibierung von Kristallisationen durch entsprechende Additive oder die Vernetzung von Polysacchariden durch *crosslinker*[‡] lassen sich durch Untersuchungen an Modellsubstanzen leichter verstehen und verbessern.

Bisher gibt es keine Schlüsselmethode zur Untersuchung eines aus Lösung kristallisierenden Systems. Nur die sinnvolle Kombination verschiedener Methoden kann Einblicke in die am Kristallisationsprozess beteiligten Vorgänge auf submikroskopischer Ebene liefern.

2.1 Der Kristallisationszwang

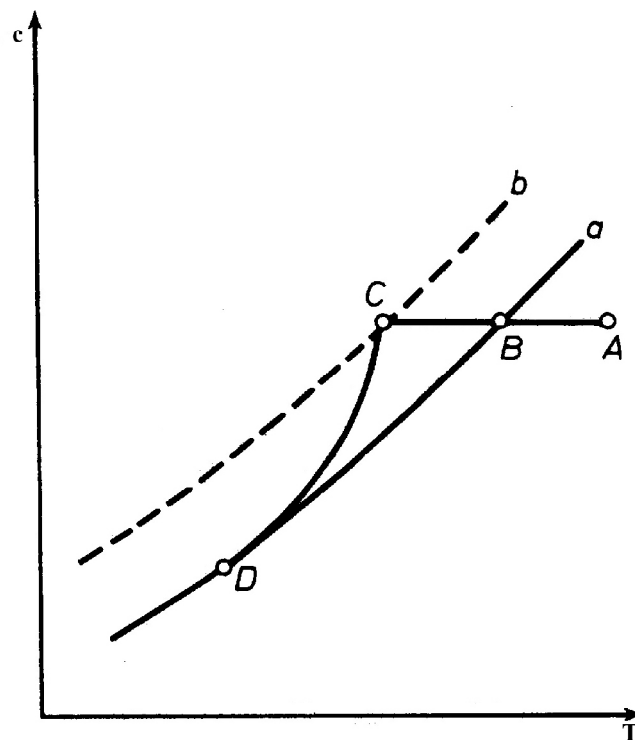
Aus einer vorhandenen Lösung ist die Bildung einer Kristallphase durch Übersättigung möglich. Die Übersättigung ist ein Ungleichgewicht im System, das

[†] Nach *Desiraju* umfasst das *crystal engineering*: „Das Verständnis der intermolekularen Wechselwirkungen im Rahmen der Kristallpackung und die Anwendung dieses Verständnisses zum Entwurf von neuen Festkörpern mit gewünschten physikalischen und chemischen Eigenschaften“.^[11]

[‡] In kursiver Schrift verwendete Begriffe aus der Ölindustrie-Fachsprache sind im Glossar erläutert.^[13-15]

als die thermodynamisch treibende Kraft für die Kristallisation angesehen werden kann. Eine Übersättigung kann z.B. durch Temperatur-, Druck- und/oder Konzentrationsänderung herbeigeführt werden. Die Bildung von Kristallen ist außerdem ein Selbstorganisationsprozess, der mit der Senkung der Freien Enthalpie im System einhergeht.

In Abbildung 2-1 ist ein typisches Löslichkeitsdiagramm zu sehen, in welchem neben der Löslichkeitskurve a die von *Miers* bezeichnete Überlöslichkeitskurve b dargestellt ist.^[16] Die Überlöslichkeitskurve verläuft nahezu parallel zur Löslichkeitskurve. Der metastabile Übersättigungsbereich zwischen der Kurve a und b, auch Ostwald-Miers-Bereich genannt, kennzeichnet den Bereich ohne spontane Keimbildung. Wird eine dem Punkt A entsprechende Lösung abgekühlt, so geschieht mit dem Überschreiten der Löslichkeitskurve bei B zunächst nichts. Bei Punkt C setzt die spontane Keimbildung ein, und durch die folgende schnelle Kristallisation sinkt die Konzentration der Lösung schnell wieder auf den Punkt D auf der Löslichkeitskurve.^[1]



Abbildungung 2-1 Löslichkeitsdiagramm mit Löslichkeitskurve (a) und Überlöslichkeitskurve (b), Auftragung Stoffmengenkonzentration c gegen die Temperatur T . Der Bereich zwischen den Kurven a und b ist der metastabile Übersättigungsbereich.^[17]

Die Übersättigung einer Lösung ist zwar eine notwendige Bedingung für den Phasenübergang, aber sie ist keineswegs eine Garantie dafür, dass dieser Übergang schnell abläuft. Die Kristallisation ist, vergleichbar mit der chemischen Reaktion, durch eine Kombination thermodynamischer und kinetischer Faktoren gesteuert.^[18;19] Für die Kristallgenese in einer übersättigten Lösung kann man allgemein folgende Einflussgrößen festhalten:

- Übersättigung und Breite des Ostwald-Miers-Bereichs
- Makro- und Mikrostruktur der Kristalloberfläche (molekulare Rauigkeit)
- Grad der Schichtdeformation (Versetzungen, thermische und mechanische Deformationen)
- Art des Lösemittels
- Anwesenheit von adsorbierten oder eingelagerten Verunreinigungen
- Anwesenheit von Additiven die molekular in die Kristallgenese eingreifen
- Abrieb, Agglomeration und Ostwald-Reifung
- Temperatur, Druck, Konzentration
- Keime

Leider existiert keine allgemeine Beziehung für eine präzise Vorhersage des Kristallwachstums in Lösung, welche alle genannten Faktoren mit berücksichtigt.^[20-22] Selbst wenn diese Informationen für einen einzelnen wachsenden Kristall zugänglich wären, so ist es nicht möglich, Aussagen über die anderen Kristalle in Lösungen zu treffen, weil die Oberflächenrauigkeit und Reinheit individuell und somit unbekannt wären.^[23;24] Allerdings gibt es für die Teilvorgänge vereinfachte Modelle, mit denen sich zumindest in einigen Fällen prognostizierbare Aussagen oder aufschlussreiche qualitative Beurteilungen treffen lassen.

Im Folgenden werden diese physikalischen Zusammenhänge der Kristallgenese näher erläutert, ausgehend vom Kristallkeim, dem ersten Schritt in der Kristallentstehung.

2.2 Der Kristallkeim

In Anlehnung an die pflanzliche und menschliche Embryonalentwicklung[†] bezeichnet bei der Kristallisation ein Keim oder Nukleus[‡] das Anfangsstadium der Kristallgenese. Nach der Art, wie sich Kristallkeime bilden, unterscheidet man im Allgemeinen zwischen dem primären und dem sekundären Mechanismus. Der primäre Keimbildungsweg läuft ausschließlich bei Abwesenheit arteigener Oberflächen ab. Dagegen setzt der sekundäre Keimbildungsweg das Vorhandensein arteigener Kristalle innerhalb der Lösung voraus.^[3;27;28] Siehe dazu auch Abbildung 2-2.

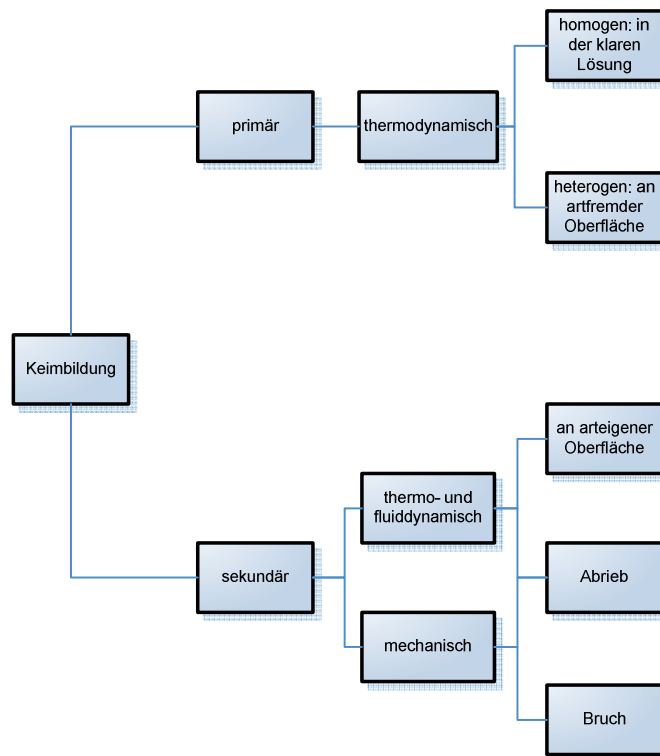


Abbildung 2-2 Mechanismen zur Keimbildung bei der Kristallisation aus Lösungen.^[4;28]

[†] Beim Menschen wird die Leibesfrucht von der 4. Schwangerschaftswoche bis zum Ende des 3. Schwangerschaftsmonats (das Ende der Organogenese) als Embryo bezeichnet. In der Zeit davor spricht man meist von einem Keim und in der Zeit danach von einem Fötus (auch: Fetus).^[25]

[‡] Nukleus ist lateinischen Ursprungs und bedeutet soviel wie „Kern“.^[26]

2.2.1 Primäre homogene Keimbildung

Bei der primären homogenen Keimbildung entstehen die ersten Keime in der klaren Lösung aus Anlagerung von Monomerbausteinen. Abbildung 2-3 zeigt in Abhängigkeit der relativen Übersättigung $\sigma = \frac{\Delta c}{c^*}$ die Wachstumsgeschwindigkeit G und die Keimbildungsrate B . Hierbei ist Δc die Übersättigung $\Delta c = c - c^*$ in $[mol \cdot l^{-1}]$ und c^* die Sättigungskonzentration (Löslichkeit) in $[mol \cdot l^{-1}]$. Die Wachstumsgeschwindigkeit G in $[m \cdot s^{-1}]$ (Abbildung 2-3) hängt in den meisten Fällen linear bis quadratisch von der Übersättigung ab.^[4] Die Keimbildungsrate B in $[m^{-3} \cdot s^{-1}]$ (Abbildung 2-3) stellt die Zahl der pro Zeit- und Volumeneinheit gebildeten Keime dar. Die Keimbildungsrate ist in der sogenannten metastabilen Zone bei kleiner Übersättigung so gering, dass nur sehr wenige Keime entstehen.^[4;29] Mit wachsender Übersättigung steigt die Keimbildungsrate steil an, was zu kleinen Kristallen führt. Mit abnehmender Übersättigung geht das Wachstum gegen Null und die erforderliche Zeit für das Wachstum gegen Unendlich. Bei abriebunempfindlichen Kristallen erhält man hier die größten Kristalle.

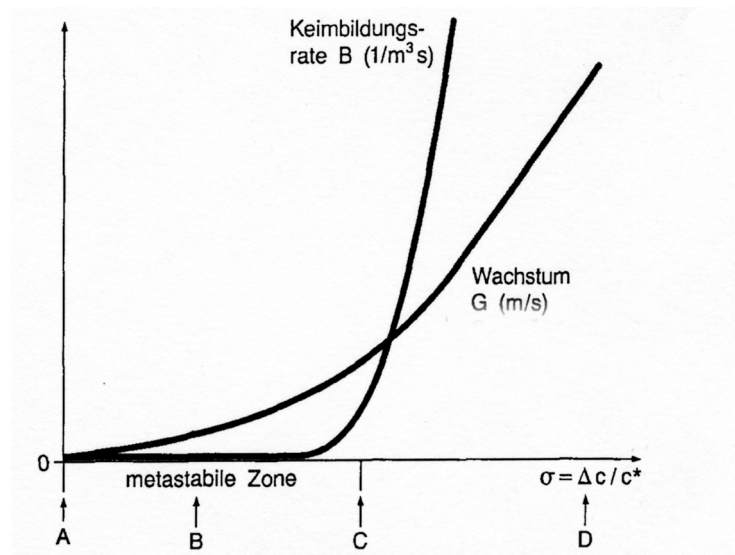


Abbildung 2-3 Keimbildungsrate und Wachstum als Funktion der Übersättigung.^[1]

Im Bereich hoher Löslichkeiten sind stets genügend einbaufähige Atome oder Moleküle in der Lösung vorhanden um ein geordnetes Kristallwachstum zu ermöglichen. Bei sehr kleinen Löslichkeiten sind dagegen so wenig freie bewegliche Atome oder Moleküle stabil gelöst, dass der Diffusionstransport zum Engpass für das Wachstum werden kann. Die gebildeten Kristalle sind sehr klein, wenn die Löslichkeit c^* des Feststoffes sehr gering und die damit resultierende Übersättigung sehr groß ist. Bei besonders großer Übersättigung sind die entstehenden Kristalle so klein, dass man hier von einer Fällreaktion oder Fällung spricht.^[30]

Diese Phänomene lassen sich besser verstehen, wenn man die primäre homogene Keimbildung in die einzelnen zugrunde liegenden Mechanismen aufteilt und näher betrachtet.

Die Keimbildung findet im Inneren der Lösung ausgehend von zufällig entstandenen Oligomeren oder Clustern[†] statt. Dies kann passieren wenn aufgrund thermischer Bewegung der Moleküle Fluktuationen der Parameter Dichte, Druck oder Temperatur auftreten.

Thermodynamisch lässt sich das so verstehen, dass bei der Entstehung eines Kristallkeims ein seiner Größe entsprechender Energiebeitrag frei wird, und dass zur Bildung einer neuen Feststoffoberfläche eine entsprechende Oberflächenenergie aufgebracht werden muss. Die freigesetzte Energie muss dabei größer sein als die benötigte Oberflächenenergie, damit der Kristallkeim stabil ist. Ist bei einer bestimmten Kristallkeimgröße die Oberflächenenergie gleich dem frei werdenden Energiebeitrag, spricht man von der kritischen Keimgröße. Der sogenannte kritische Keim oder kritische Nukleus besitzt eine ebenso große Tendenz zu zerfallen wie weiter zu wachsen.^[34]

[†] Der Begriff Cluster stammt aus dem Englischen und bedeutet „Haufen“. Der von F.A. Cotton 1964 auf dem Gebiet der Cluster-Verbindungen eingeführte Begriff wird heute in seiner chemischen Bedeutung als eine Gruppe von drei oder mehr Atomen verstanden, von denen jedes mit mindestens zwei anderen Atomen der Gruppe chemisch verknüpft ist.^[31] Bei der Betrachtung von Kristallisationsprozessen kennzeichnet der Begriff Cluster einen Kristallkeim oder Kristallembryo beliebiger Größe. In diesem Zusammenhang wird häufig auch der Begriff des Oligomers (*oligos*, griech., wenig, klein) verwendet.^[31-33]

Mit wachsender Übersättigung werden große Keime häufiger und gleichzeitig wird die kritische Keimgröße kleiner. Die Zahl der dauerhaften Keime steigt deshalb sehr steil und plötzlich an. Bis zu diesem Anstieg nennt man den Übersättigungsbereich auch die metastabile Zone der primären Keimbildung.

Bei der Übersättigung innerhalb der metastabilen Zone wächst also der Kristall, dies geschieht aber nur an den Wachstumsstellen (siehe Abbildung 2-4).

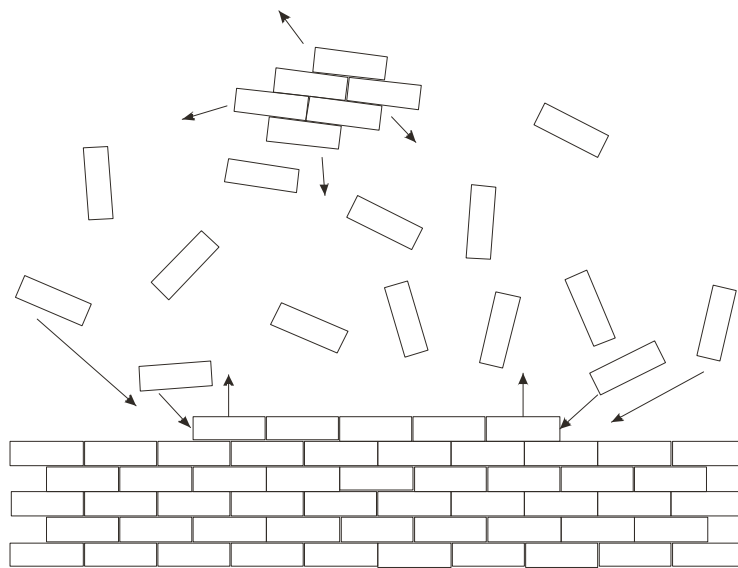


Abbildung 2-4 Symbolische Darstellung einer Kristalloberfläche bei Übersättigung innerhalb der metastabilen Zone.

Die Wachstumsstellen sind die Ränder des Keims, an denen die Bausteine lockerer sitzen als in der Netzebene, aber auch fester sitzen als wenn sie frei auf der Kristalloberfläche liegen würden (Halbkristalllagen). Anschaulicher wird dieser Sachverhalt, wenn man die aktive Koordinationszahl des Kristallbausteins in Augenschein nimmt. Auf der ebenen Oberfläche adsorbierte einzelne Teilchen haben somit eine Koordinationszahl von eins. An einem Keimrand ergeben sich dagegen Koordinationszahlen von zwei, drei oder vier, je nachdem ob das Wachstum an einem geraden Teil der Stufe, in einer Ecke oder sogar in einer Nische erfolgt. Zufällig andockende Bausteine werden umso besser festgehalten, je höher ihre Koordinationszahl an der betreffenden Stelle ist. Bei Konzentrationen innerhalb der metastabilen Zone sind die so gebildeten Keime aber nur klein und es ist sehr unwahrscheinlich, dass die kritische Keimgröße überschritten wird und daraus

dauerhafte Kristallkeime werden. Der Grund für diese Tendenz zur Auflösung liegt wie bereits erwähnt, darin, dass für sehr kleine Keime[†], im Gegensatz zu großen Kristallen $r \gg r_{\text{krit.}}$, die Oberflächenenergie einen entscheidenden Beitrag zur Gesamtenergie liefert. Die einzelnen Energiebeiträge zur Kristallgenese setzen sich aus drei Termen zusammen:

$$\Delta G_{\text{Kristallkeim}} = \Delta G_{\text{Volumen}} + \Delta G_{\text{Oberfläche}} + \Delta G_{\text{Spannung}} \quad (1)$$

$\Delta G_{\text{Volumen}}$ stellt den Volumenbeitrag dar, der durch Bildung eines neuen Keims gewonnen wird, unabhängig von der Oberflächenenergie des neuen Kristallkeims. Dabei ist dieser Energiebeitrag zur Gesamtenergie immer negativ. Die Freie Energie $\Delta G_{\text{Oberfläche}}$, die benötigt wird um die neue Oberfläche zu schaffen, muss immer als Arbeit aufgewendet werden, der Energiebeitrag ist daher immer positiv. Der dritte Energiebeitrag $\Delta G_{\text{Spannung}}$ beschreibt energetische Anteile im Kristall, die durch Baufehler oder Wachstum auftreten können. Dieser Anteil kann sowohl negativ als auch positiv sein. Da der Beitrag dieses Terms insbesondere beim Wachstum aus Lösungen klein gegenüber den anderen beiden Energien ist, kann er für die weiteren Betrachtungen vernachlässigt werden.^[1;6]

Gerade für kleine Keime ist der Beitrag von $\Delta G_{\text{Oberfläche}}$ der entscheidende energetische Term, da kleine Keime ein sehr großes Verhältnis von Oberfläche zu Volumen besitzen. Drückt man folglich die auf eine Monomereinheit normierten energetischen Anteile des Volumens ($\Delta G'_{\text{Volumen}}$) und der Oberfläche ($\Delta G'_{\text{Oberfläche}}$) als Funktion des Radius des entstehenden Partikels aus (unter der vereinfachenden Annahme, der Kristallkeim habe eine kugelförmige Gestalt mit dem Radius r) so erhält man folgende Gleichung:

$$\Delta G_{\text{Kristallkeim}} = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G'_{\text{Volumen}} + 4 \pi r^2 \Delta G'_{\text{Oberfläche}} \quad (2)$$

[†] In der älteren Literatur wurde für unterkritische Keime ($r < r_{\text{krit.}}$) der Begriff Subkeim oder Unterkeim verwendet.^[1]

In Abbildung 2-5 ist die Abhängigkeit der einzelnen energetischen Terme für die freie Energie der Oberfläche, die Volumenanteile und die Summe beider Funktionen vom Abstand r graphisch dargestellt. Für kleine Kristallkeimradien ist der positive Energieanteil durch die Oberflächenenergie größer als der negative Anteil durch das Volumen. So ist durch die positive Gesamtwachstumsenergie die Tendenz zum Zerfallen größer als zum weiteren Wachstum. Ist allerdings der kritische Radius r_c überschritten, sind die energetischen Volumenanteile an der freien Wachstumsenthalpie größer als die Oberflächenanteile, der Kristall hat die Keimbildungsschwelle überschritten und kann unter weiterem Energiegewinn wachsen.

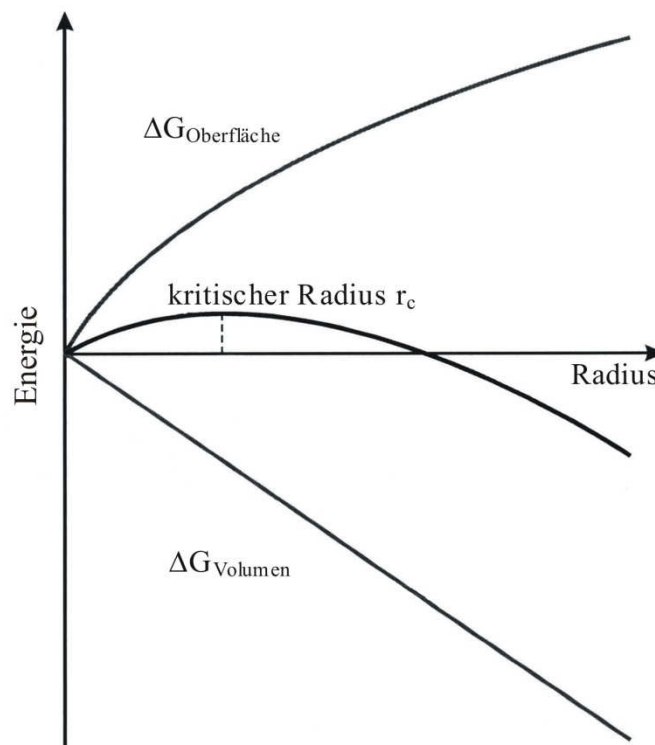


Abbildung 2-5 Freie Enthalpie und deren Oberflächen- und Volumenanteil eines kugelförmigen Kristallkeims. r_c ist der kritische Radius.^[1]

Jeder Kristallkeim muss diesen Potentialwall überwinden. Man nennt dies auch Keimbildungsarbeit, sie entspricht einer Aktivierungsenergie für die Keimbildung, die z.B. durch thermische Fluktuationen aufgebracht werden muss.

Nach der Bildung eines stabilen Kristallkeimes wächst dieser durch die Anlagerung weiterer Bausteine. Da die Energie der Oberfläche des wachsenden Kristalls von der kristallographischen Richtung abhängt, versucht das System seine Energie so gering wie möglich zu halten, indem wiederum die Oberfläche mit höherer Energie so klein wie möglich gehalten wird. Die Oberfläche wird von den langsam wachsenden Schichten gebildet, denn die schnell wachsenden Schichten verschwinden nach und nach, sie bilden schließlich die Ecken und Kanten des wachsenden Kristalls (siehe Abbildung 2-6).^[28;35]

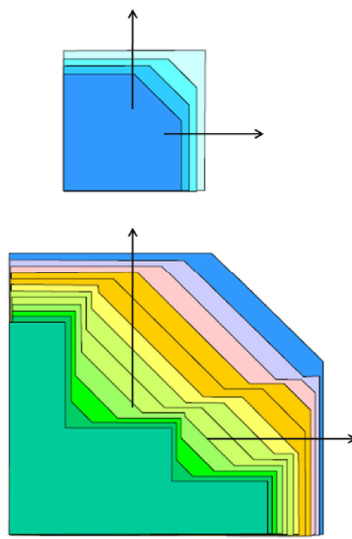


Abbildung 2-6 Kinematische Entwicklung der Kristallwachstumsgrenze. Die langsamsten Kristallwachstumsfronten bestimmen die Wachstumsform.^[1;21]

Das bekannteste Modell für das Kristallwachstum stammt von *Elwell* und *Scheel*, welches bereits in Grundzügen zur Beschreibung der Kristallgenese Prozesse (siehe auch Abbildung 2-4 und Abbildung 2-7) herangezogen wurde.^[1;36]

Nach diesem Modell gibt es für die Kristallbausteine an den Oberflächen eines Kristalls verschiedene Positionen, die durch unterschiedliche Bindungsenergien gekennzeichnet sind. Die Arbeit, die aufgewendet werden muss, um einen Kristallbaustein aus dem Kristallverbund abzutrennen, hängt von seiner Position ab. Von besonderer Bedeutung ist die Halbkristalllage. Wie bereits beschrieben, werden beim Aufbau eines Kristalls fast alle Bausteine über die Halbkristalllagen angelagert. Der Energiegewinn beim Anlagern eines Kristallbausteins in eine Lücke ist größer

als der Gewinn bei der Anlagerung auf einer Fläche. Hierdurch wird der Kristall im thermodynamischen Gleichgewicht von einer kleinen Anzahl bestimmter Flächen (mit kleinen Miller'schen Indices hkl) begrenzt, die völlig „glatt“ sind. Dieses Modell gilt streng genommen nur bei $T = 0\text{ K}$, da die Entropie nicht berücksichtigt wurde. Bei Temperaturen $T > 0\text{ K}$ kommt es zu einer molekularen Aufrauung der Oberfläche.^[6]

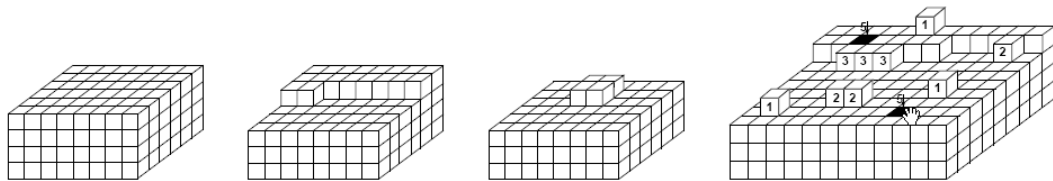


Abbildung 2-7 Verschiedene Stadien des Flächenwachstums einer Oberfläche (von links nach rechts: vollständige Fläche; Wachstum vom Rand; Wachstumstellen & Nukleationszentren auf der Oberfläche; spezielle Lagen auf der Oberfläche eines Kristalls gekennzeichnet durch ihre Bindungsenergien).

Der Einbau von Kristallbausteinen in den Kristall läuft nach folgenden Schritten ab:^[1;36]

1. Transport der Kristallbausteine zur Kristalloberfläche (durch Konvektion / Volumendiffusion).
2. Adsorption auf einer glatten Terrasse (evtl. mit 1. Desolvation beteiligter Moleküle).
3. Transport zur Stufe (Oberflächendiffusion).
4. Anlagerung an einer Stufe (mit 2. Desolvation).
5. Transport entlang der Stufe (Stufendiffusion) zu Halbkristallage.
6. Einbau in die Stufe (mit 3. Desolvation).

Der Begriff Desolvation umfasst alle Umwandlungen des Zustandes der molekularen Kristallbausteine wie z.B. die Reorientierungen. Die Desolvation

braucht bei der Adsorption an der glatten Kristalloberfläche noch nicht vollständig zu sein, sondern kann stufenweise bei den verschiedenen Anlagerungsschritten erfolgen (siehe Abbildung 2-8).

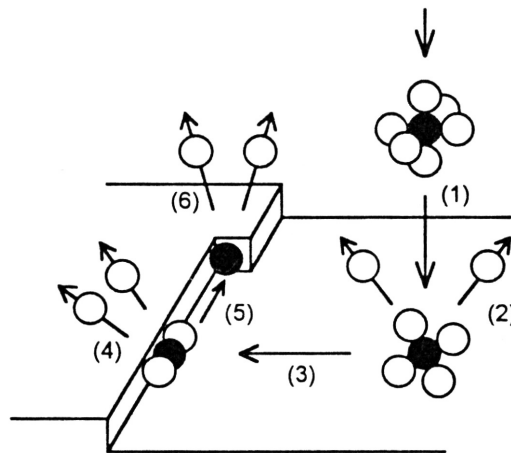


Abbildung 2-8 Teilschritte beim Einbau molekularer Bausteine in eine Kristalloberfläche nach *Elwell und Scheel*.^[28;36]

Es können auch mehrere Flächenkeime abgeschieden werden. Dann überlappen sich die durch ihr zweidimensionales Wachsen entstehenden Bereiche. Ist die Bildung von Flächenkeimen sehr schnell, so wächst auf einer gerade sich ausbreitenden Schicht sofort eine neue auf. Dieses polynukleare Wachstum findet in mehreren übereinander liegenden Schichten gleichzeitig statt (siehe Abbildung 2-9).

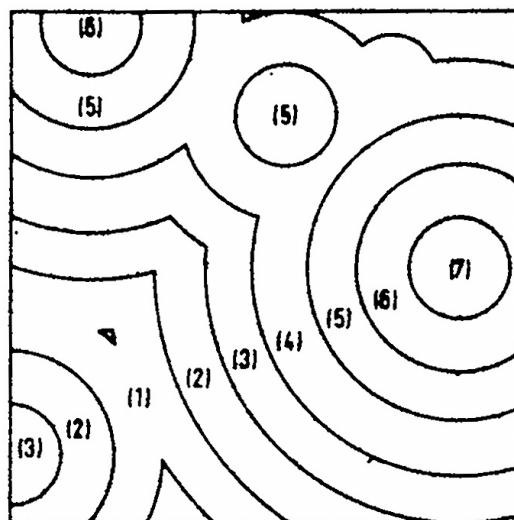


Abbildung 2-9 Polynukleares Wachstum; die Zahlen kennzeichnen die Schichtebenen des Wachstums.

Bilden sich die Flächenkeime sehr langsam, so wird im Allgemeinen eine Schicht nach der anderen aufgebaut, dabei ist das mononukleare Wachstum stark gehemmt.

2.2.2 Primäre heterogene Keimbildung

Entstehen Kristallkeime an einer artfremden Feststoffoberfläche, spricht man von einer primären heterogenen Keimbildung. Die gebildeten Keime haften dabei an der Grenzfläche, wodurch nur ein Teil der Keimoberfläche in die Lösung ragt.

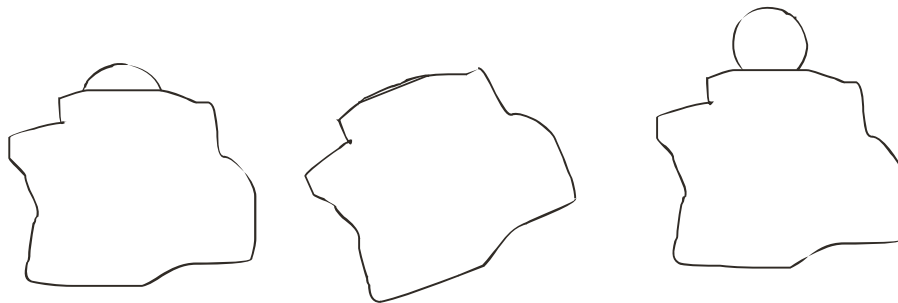


Abbildung 2-10 Heterogene Keimbildung: Schematische Darstellung eines an einer artfremden Oberfläche anhaftenden Keims mit unterschiedlichen Kontaktwinkeln.

Das führt dazu, dass zum Wachsen eine geringere Oberflächenenergie aufgebracht werden muss als bei der homogenen Keimbildung.^[29] Sollten spezifische strukturelle Beziehungen zwischen der artfremden Feststoffoberfläche und dem Keim eine Rolle spielen, spricht man von Epitaxie[†].^[1] Nach *Volmer* ist der Kontaktwinkel zwischen dem gebildeten Keim und der artfremden Oberfläche ein Maß für die Effektivität der fremden Oberfläche in Bezug auf die Keimbildung.^[37] Ein gebräuchlicher Ansatz zur Beschreibung der kritischen Keimbildung geht analog zum Modell für homogene Keimbildung von einer reduzierten freien Enthalpie aus.^[1]

[†] Epitaxie: Als Epitaxie (v. griech. „epi“ - „auf“, „über“ und „taxis“ im Sinne von „ordnen“ bzw. „ausrichten“) wird ein geordnetes Kristallwachstum auf einer Trägerschicht bezeichnet. Die von einem einkristallinen Substrat vorgegebene atomare Ordnung wird auf eine wachsende Schicht übertragen. Abhängig davon, ob Substrat und Schicht aus gleichem oder unterschiedlichem Material bestehen, werden auch die Bezeichnungen Homo- beziehungsweise Heteroepitaxie verwendet.^[21;31]

$$\Delta G_{\text{Kristallke im, heterogen}} = f \cdot \Delta G_{\text{Kristallke im, homogen}} \quad (3)$$

Zur Bildung eines kritischen Keims auf einer artfremden Oberfläche wird eine geringere freie Energie benötigt als bei der homogenen Keimbildung aus der klaren Lösung. Der Faktor f quantifiziert diese Reduktion und ist abgeleitet für einen idealisiert dargestellten Keimbildungsprozess und liegt zwischen 0 und 1, wobei davon ausgegangen wird, dass die Form des Keims auf der artfremden Oberfläche der eines Kugelabschnitts entspricht. Abhängig vom Randwinkel Ψ , der wiederum vom Verhältnis der Grenzflächenenergien abhängt, ergibt sich folgender Faktor:^[38]

$$f = \frac{(2 + \cos \Psi) \cdot (1 - \cos \Psi)^2}{4} \quad (4)$$

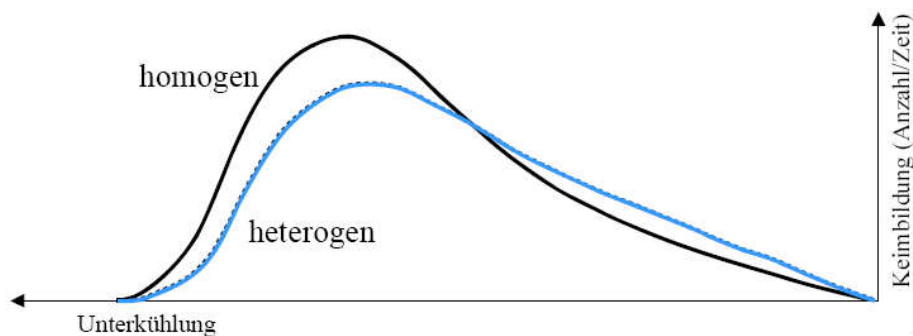


Abbildung 2-11 Homogene und heterogene Keimbildung gegen die Unterkühlung (Übersättigung) aufgetragen.

Bei der heterogenen Keimbildung ist eine niedrigere Übersättigung notwendig als bei der homogenen Keimbildung (siehe Abbildung 2-11). Ist der Kontaktwinkel 0° , so breitet sich die kristalline Phase über die gesamte artfremde Oberfläche aus und Gleichung 4 zeigt, dass $f = 1$ wird. Ein niedriger Kontaktwinkel kann erreicht werden, wenn der auskristallisierende Stoff und die artfremden Partikel ähnliche Gitterabstände und Atomanordnungen haben, also isomorph vorliegen.

2.2.3 Sekundäre Keimbildung

Die sekundäre Keimbildung findet statt, wenn arteigene Kristalle in der Lösung vorhanden sind. Dabei entstehen die Keime an der Phasengrenze der vorhandenen Kristalle, welche dann abbrechen und als neue sekundäre Keime in der Lösung vorliegen. Sekundäre Keimbildung findet auch bei kleiner Übersättigung statt, es verstreicht jedoch eine von der Übersättigung abhängige Induktionszeit bis die Keimbildungsrate plötzlich ansteigt. Obwohl die sekundäre Keimbildung auch bei beliebig kleiner Übersättigung stattfindet, kann man für praktische Belange eine metastabile Zone auch bei Gegenwart arteigener Kristalle postulieren: Bei genügend kleiner Übersättigung wird die Induktionszeit nämlich so lang, dass innerhalb einer vorgegebenen Verweilzeit keine nennenswerte Anzahl von Keimen gebildet wird. Auch für sekundäre Keimbildungsvorgänge gibt es deshalb bei vorgegebener Verweilzeit der Kristalle praktisch eine metastabile Zone.^[30;39]

2.3 Der Kristallembryo

Innerhalb des Größenbereichs zwischen überkritischem Kristallkeim und mikroskopisch[†] beobachtbarem Kristall, liegt der Existenzbereich des Kristallembryos[‡]. Kristallembryos sind somit die stabile wachstumsfähige Spezies der Kristallgenese.

Je größer der Embryo wird umso schneller wächst er. Beim Wachstum können sogenannte Schraubenversetzungen (siehe auch Abbildung 2-12) auftreten. Solche Versetzungen sind Baufehler in Kristallen, die aus sich selber heraus für die Anlagerung molekularer Bausteine günstige Stufen schaffen.

[†] An dieser Stelle sei erwähnt, dass in den Naturwissenschaften traditionell zwischen der makroskopischen, der mesoskopischen und der mikroskopischen Welt unterschieden wird. Der mesoskopische Größenbereich liegt zwischen dem makroskopischen und dem mikroskopischen Bereich (griech. meso = mitten, zwischen). Hat ein System die Größenordnung L (präziser ausgedrückt: Größenordnung L), dann spricht man von einem makroskopischen Bereich, wenn $1\ \mu\text{m} < L$, mesoskopischen Bereich, wenn $1\ \text{nm} < L < 1\ \mu\text{m}$ und mikroskopischen Bereich, wenn $L < 1\ \text{nm}$ ist. Der typische Arbeitsbereich von Lichtmikroskopen liegt bei Größenordnungen von $1\ \mu\text{m}$ bis hin zu $1\ \text{mm}$. Nach der genannten Einteilung wird mit dem Lichtmikroskop also immer noch ein makroskopisches System beobachtet und nicht, wie es der Name vermuten lassen könnte, ein mikroskopisches System.^[40]

[‡] *Crystal embryos* / Kristallembryos existieren im Bereich von $10\ \mu\text{m}$.^[41]

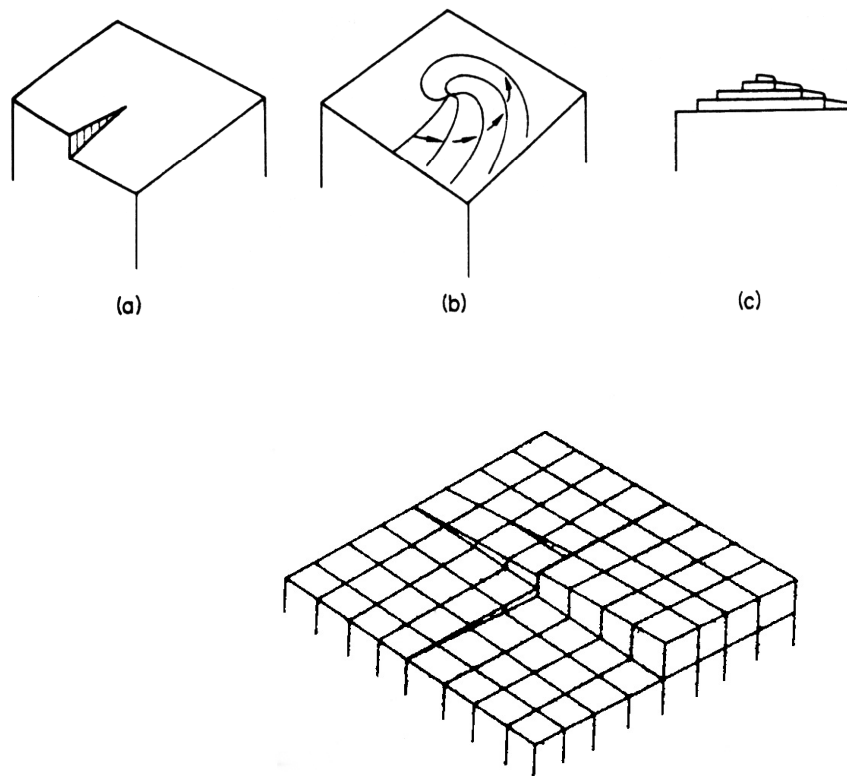


Abbildung 2-12 Wachstum an Schraubenversetzung.^[42-44]

Auf einer einzigen Kristallfläche können eine ganze Reihe dieser Schraubenversetzungen nebeneinander existieren, ohne sich gegenseitig zu beeinflussen. Die Wachstumsgeschwindigkeit bei dieser Art der Anlagerung hängt nicht von der Größe des Kristalls ab, sondern ist im Wesentlichen konstant. Die Wachstumsgeschwindigkeit kann jedoch durch die bei der Kristallisation entstehende Wärme beeinflusst sein. Solche Wachstumsgeschwindigkeit bestimmende Phänomene treten bei sehr starken Übersättigungen, hohen Temperaturen und stark exothermen Anlagerungsprozessen auf. In der Regel wächst das betreffende Material dann dendritisch, da die Kristallisationswärme am besten von dünnen, in die Lösung ragenden Fasern abgeführt werden kann. Die Wachstumsgeschwindigkeit solcher faserartigen Kristalle kann auch als konstant angesehen werden, sofern sie in eine Lösung konstanter Temperatur und Zusammensetzung hineinwachsen.^[1]

Zu den Wachstumsphänomenen wird ebenfalls die sogenannte Ostwald-Reifung von kleinen Kristallen gerechnet. Bei diesem Prozess der Reifung heilen Kristalldefekte schnell entstandener, defektreicher Individuen aus. Daneben findet auch die teilweise

Auflösung kleiner Embryos oder kleiner Kristalle statt, auf deren Kosten größere Kristalle, weiterwachsen. Als Resultat einer Ostwald-Reifung werden also durchschnittlich größere, defektärmere Kristalle erhalten.^[45;46]

2.4 Wie misst man Anzahl und Größe von Kristallkeimen und -embryos?

Im folgenden sollen die wichtigsten Methoden zur Charakterisierung der Kristallgenese gegenübergestellt werden.^[47]

Die **Nephelometrie** ist die einfachste Absorptionsmethode. Hier wird die Schwächung von Licht einer Wellenlänge oder eines Wellenlängenbereiches, das die Probe durchstrahlt, gemessen. Die Schwächung des Lichtes wird durch die Trübung der Lösung durch enthaltene Kristallpartikel verursacht. Die Absorption kann dabei als direktes Maß für die in der Lösung vorliegende Kristallpartikelmenge dienen. Problematisch ist allerdings die quantitative Auswertung der nephelometrischen Ergebnisse bei Systemen, deren Partikelgröße im Nano- bis Mikrometerbereich liegt, da hier auch Streuprozesse bei der Abnahme der gemessenen Intensität von Bedeutung sind. Dennoch lassen sich durch messtechnisch einfache Anordnungen durchaus Aussagen über das Kristallisationsverhalten treffen.^[48;49]

Zu den einfachsten Techniken, mit denen sich die Kristallisation in Lösung verfolgen lassen, zählen sicherlich Methoden unter Verwendung der **optischen Mikroskopie**. Die optische Mikroskopie ist durch ihre begrenzte Auflösung allerdings nur zur Beobachtung von Objekten geeignet, deren Größe über etwa 500 nm liegt. Die Rastertunnel- und Rasterkraftmikroskopie liefert zwar beeindruckende atomare Abbildungen, wie zum Beispiel von adsorbierten *n*-Alkan-Monoschichten auf einem Substrat (Graphit), bietet jedoch außer in Spezialfällen bei sehr langsamen Kristallisationsvorgängen keine Aussage zum Kristallwachstum in Lösung.^[8;50]

Die **akustische Spektroskopie** misst die Abschwächung von akustischen Wellen in Abhängigkeit der Frequenz (1 bis 150 MHz). Die erreichbare Auflösung liegt hier bei 10 nm bis 1000 µm bei einem weitreichenden Partikelkonzentrationsbereich (0.5-50%).^[51]

Die genannten Methoden haben jedoch Schwierigkeiten, die zeitliche Entwicklung der Kristallgenese *in situ* zu detektieren. Hier bietet sich jedoch die Beobachtung durch **statische** oder auch **dynamische Lichtstreuung** an.

2.4.1 Die statische Lichtstreuung

Bei einer elastischen Lichtstreuung wird der zeitliche Mittelwert der Streuintensität gemessen. Sie trägt deshalb auch die Bezeichnung statische Lichtstreuung.^[52]

Im klassischen Bild der Theorie elastischer Streuung erregt der elektrische Vektor \mathbf{E} einer (in z -Richtung) linear polarisierten, elektromagnetischen Lichtwelle eine erzwungene Sinusschwingung der „Elektronenwolke“ des Streuers (siehe Abbildung 2-13).

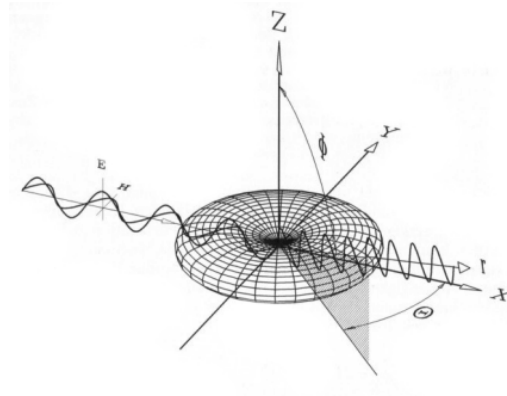


Abbildung 2-13 Verteilung der Rayleigh-Streustrahlung bei Einstrahlung von monochromatischem, senkrecht polarisiertm Licht.

Hierbei ist Θ der Azimutwinkel, \mathbf{E} der elektrische Feldvektor, und \mathbf{H} der magnetische Feldvektor. Bei isotropen Molekülen schwingt das elektrische Streufeld \mathbf{E} senkrecht in Richtung der z -Achse. Im Folgenden werden zunächst kleine streuende Teilchen betrachtet, deren Ausmaße deutlich kleiner als die Lichtwellenlänge sind ($r < \frac{1}{15} \lambda$). Dann gilt nach der Maxwellschen Theorie für die elektrische Feldstärke \mathbf{E}_r des abgestrahlten (gestreuten) Lichts in der Entfernung r (gemeint ist in der Abbildung 2-12) ein bestimmter Punkt r' auf der Achse r und einem Winkel ϕ zum elektrischen Dipol μ :

$$E_r = \left(\frac{\alpha E_0 4\pi^2 \sin \Phi}{r \lambda^2} \right) \cos 2\pi \nu \left(\frac{t-r}{c} \right) \quad (5)$$

In diesem Zusammenhang ist nur der erste Klammerausdruck, der die Amplitude des Streulichts beschreibt, interessant. Die Strahlungsintensität ergibt sich nach den Regeln der Physik aus dem Quadrat der Amplitude. Die Streuintensität I_s bezieht man gewöhnlich auf die Intensität des einfallenden Lichts I_0 und erhält so die Rayleigh-Gleichung:

$$\frac{I_s}{I_0} = \frac{E_r}{E_0} = \frac{\left(\frac{\alpha E_0 4\pi^2 \sin \Phi}{r \lambda^2} \right)^2}{E_0^2} = \frac{16\pi^4 \alpha^2 \sin^2 \Phi}{r^2 \lambda^4} \quad (6)$$

Diese Gleichung erlaubt wichtige Schlussfolgerungen:

- Die Streulichtintensität nimmt mit dem Quadrat der Entfernung ab.
- Die Streuintensität hängt nur von $\sin^2 \phi$ aber nicht vom Azimutwinkel Θ ab. Das ist durch einen Rotationskörper mit entsprechendem Querschnitt um die Achse z in der Abbildung 2-13 dargestellt.
- Die Streuintensität nimmt mit der vierten Potenz der Wellenlänge ab. Somit wird beispielsweise Licht mit einer Wellenlänge $\lambda = 250$ nm etwa 100 mal stärker gestreut als Licht mit $\lambda = 800$ nm.

Es ist festzustellen, dass man es bei Streuexperimenten normalerweise mit unpolarisiert einfallenden Lichtstrahlen zu tun hat. Durch die Überlagerung von Lichtwellen aller Polarisationsrichtungen ergibt sich der folgende Streukörper:

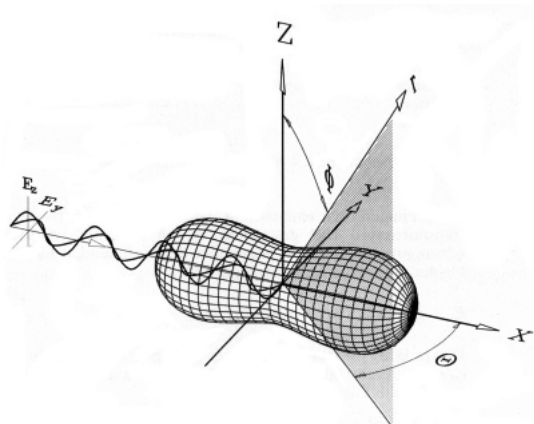


Abbildung 2-14 Die Verteilung der Rayleigh-Streustrahlung bei Einstrahlung monochromatischen, unpolarisierten Lichts ist sowohl abhängig von Θ als auch von ϕ .^[52]

Bisher wurde das Verhalten kleiner Streupartikel beschrieben, die sehr viel kleiner als die Lichtwellenlänge sind. Die Streuintensitäten I_s der Einzelteilchen wurden bisher addiert. Bei größeren Streupartikeln, bei denen λ vergleichbar zu ihrer Größe ist, muss nun zusätzlich der Unterschied der Brechungsindizes zwischen Teilchen und Medium und die Teilchengröße berücksichtigt werden. Von *Mie* wurde 1908 ausgehend von den Maxwellschen Gleichungen eine strenge elektromagnetische Theorie entwickelt.^[52] Danach kann die Streuung einer ebenen Welle an einer homogenen Kugel mit beliebigem komplexen Brechungsindex berechnet werden. Hinsichtlich der Partikelgröße ist die Mie-Theorie allgemein gültig. Sie beschreibt die Grenzfälle sowohl der Rayleigh-Streuung, falls der Partikeldurchmesser wesentlich kleiner ist als die eingestrahelte Lichtwellenlänge, als auch die Fraunhofer-Beugung, wenn der Partikeldurchmesser groß ist im Vergleich zur Wellenlänge.

Für kleine Partikel hat die gestreute Intensität I_s , wie bereits beschrieben, eine Winkelverteilung, die vergleichbar ist mit der Strahlungscharakteristik eines Dipols. In Vorwärts- und Rückwärtsrichtung sind die gestreuten Intensitäten I_s gleich groß. Mit zunehmender Partikelgröße wird das Licht mehr in die Vorwärtsrichtung gestreut als in die Rückwärtsrichtung:

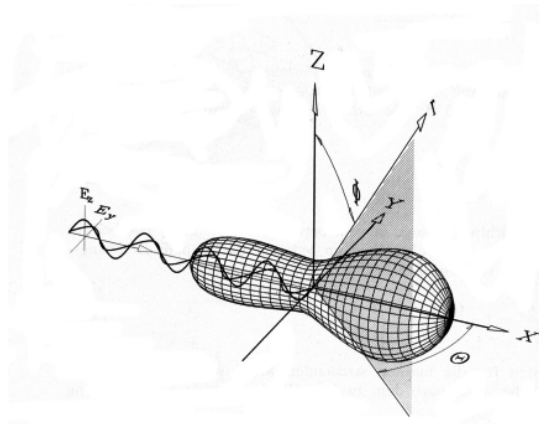


Abbildung 2-15 Mit wachsender Teilchengröße wächst einmal die Streuintensität I_s stark an und gleichzeitig ändert sich die Verteilung des Streulichtes zur Vorwärtsstreuung.

Eine in der Mie-Theorie wichtige Größe ist das Verhältnis von Streukörpergröße zur Wellenlänge. Dieser Größenparameter wird durch folgende Gleichung beschrieben:

$$\alpha_s = \pi \frac{d}{\lambda} \quad (7)$$

In Gleichung 7 ist d der Partikeldurchmesser und λ die Wellenlänge (im Vakuum) des eingestrahnten Lichts. Für $\alpha \gg 1$ wird die Intensität des Streulichtes im Fernfeld hinreichend genau durch die Fraunhofer-Näherung beschrieben. Man unterscheidet außerdem zwischen Rayleigh-Streuung ($\alpha < 1$) und Mie-Bereich ($\alpha \approx 1$).

Bei der Fraunhofer-Streuung ist die Streuintensität unabhängig von der Polarisierung der eingestrahnten Lichtwelle und auch unabhängig von den Brechungsindizes. Man geht dabei von folgenden Annahmen aus:

- Die Partikel sind groß im Vergleich zur eingestrahnten Wellenlänge.
- Die Partikel sind opak[†] und transmittieren kein Licht.
- Alle Partikelgrößen streuen das Licht mit der gleichen Intensität.
- Es tritt keine Mehrfachstreuung auf.

Allerdings zeigt sich, dass für Partikel von z.B. 5 und 10 μm bei einem Vergleich der Streuintensitäten, berechnet nach der Fraunhofer-Streuung und Mie-Theorie (insbesondere für Streuwinkel kleiner 10°), keine signifikanten Unterschiede festzustellen sind.^[52] Für nicht opake Partikel bzw. für Teilchen, für die das Brechzahlverhältnis von Partikel und umgebenden Medium nahe eins liegt, ist von einer Beeinflussung des Messergebnisses durch anomale Beugung in der Fraunhofer-Näherung auszugehen. Durch die anomale Beugung wird die Verteilung zu kleineren Werten verschoben.^[53]

Eine Methode zur Teilchengrößenmessung, die auf der statischen Lichtstreuung beruht, ist die Laserdiffraktometrie (LD). Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurde diese Methode unter anderem angewandt. Im später folgenden praktischen Teil wird die Messmethodik genauer beschrieben.

2.4.2 Die dynamische Lichtstreuung

Bei der Dynamischen Lichtstreuung (DLS) (auch Photonenkorrelations-spektroskopie (PCS)) wird im Gegensatz zur statischen Lichtstreuung (SLS) die Streuintensität in Abhängigkeit zur Zeit gemessen.^[54;55] Aufgrund der Brown'schen Molekularbewegung diffundieren Partikel in einer Suspension aufgrund zufälliger Kollisionen mit Molekülen des umgebenden Mediums. Der Teilchenfluss J_N von N Partikeln, die in der Zeit t durch die Fläche A wandern, wird durch das erste Fick'sche Gesetz (Gleichung 8) beschrieben.

[†] Opak: Auch in dünner Schicht nur durchscheinend, nicht durchsichtig.^[26]

$$J_N = \frac{dN}{A dt} = -D \frac{dN}{dz} \quad (8)$$

Durch den Teilchenfluss der Partikel in einer Suspension entstehen Dichteunterschiede des Lösungsmittels, die eine lokale Änderung des Brechungsindex bewirken. Für einen Beobachter, der ein bestimmtes Streuvolumen betrachtet, erscheint dies bei entsprechend vielen Partikeln als eine Fluktuation der mittleren Streuintensität. Diese Fluktuation ist mit dem Diffusionskoeffizienten der betrachteten Partikel gekoppelt. Mit einer zeitlichen Analyse der Fluktuationen durch eine Autokorrelationsfunktion[‡] (AKF) kann der Diffusionskoeffizient ermittelt werden.

Die bei der Betrachtung eines einzelnen Streuzentrums auftretenden Fluktuationen werden mit einem Photomultiplier mit einer sehr guten zeitlichen Auflösung aufgenommen.

Die AKF berechnet von einer beliebigen Startzeit t_0 bis zu einer willkürlich gesetzten Endzeit t_0+T in kleinen Schritten von τ (Verzögerungszeit) den zeitlichen Mittelwert[†] $\langle I(t_0) \cdot I(t_0 + \tau) \rangle$.

[‡] Eine mathematische Korrelation ist eine „Multiplikations-Integrations-Prozedur“, die oft auch als Faltung oder Konvolution bezeichnet wird. Eine Korrelation einer Funktion mit sich selbst führt zur Autokorrelationsfunktion. Eine tiefer gehende mathematische Behandlung von Korrelation und Autokorrelation findet sich in der einschlägigen Fachliteratur zur Spektroskopie und Fourier-Optik.^[56-58]

[†] Das zeitliche Mittel wird durch spitze Klammern beschrieben.

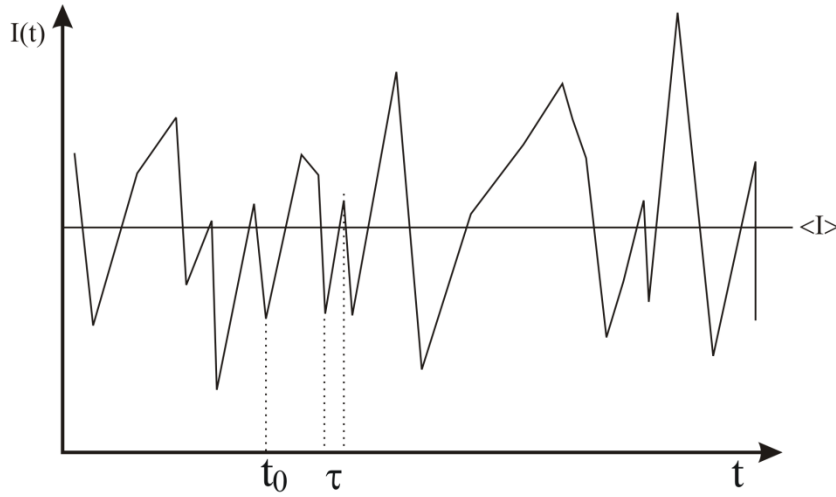


Abbildung 2-16 Intensitätsfluktuation über die Zeit t .

Das zeitliche Mittel über die Fluktuationsänderungen ist gegeben durch:

$$\langle I \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T I(t) dt \quad (9)$$

Entsprechend gilt für die AKF in diesem Fall:

$$\langle I(t_0) \cdot I(t_0 + \tau) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T I(t_0) \cdot I(t_0 + \tau) dt \quad (10)$$

Die AKF wird sich in ihrem zeitlichen Verlauf dem Mittelwert $\langle I \rangle$ exponentiell annähern. Setzt man die Startzeit $t_0 = 0$, wird die AKF zu $\langle I(t_0) \cdot I(t_0 + \tau) \rangle = \langle I(0) \cdot I(\tau) \rangle$ vereinfacht. Daraus ergeben sich die Grenzwerte $\langle I^2(0) \rangle \geq \langle I(0) \cdot I(\tau) \rangle$ für $\tau \rightarrow 0$ und $\langle I \rangle^2 = \langle I(0) \cdot I(\tau) \rangle^2$ für $T \rightarrow \infty$.

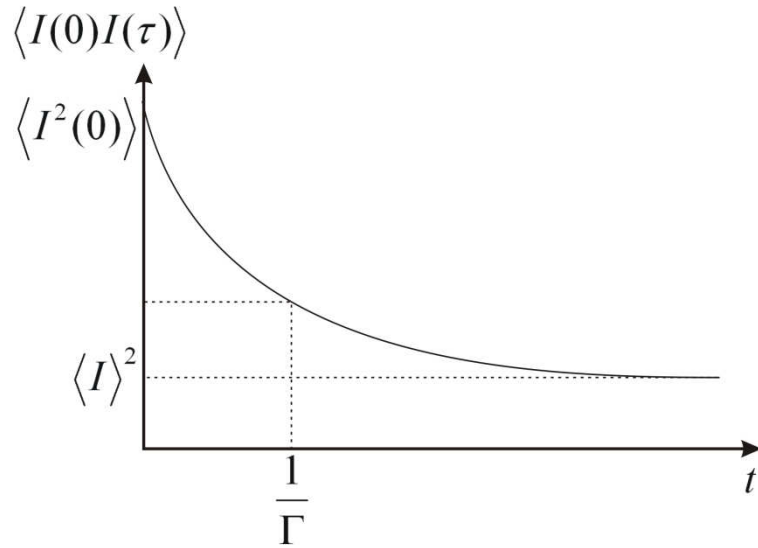


Abbildung 2-17 AKF mit Γ als reziproker Relaxationszeit $1/\Gamma$, Γ entspricht der Zeit, bei der die AKF den Wert $1/e$ erreicht hat.

Die charakteristische Relaxationsfrequenz Γ ist direkt proportional zum translatorischen Diffusionskoeffizienten D_T

$$\Gamma = q^2 D_T \quad (11)$$

Die in Abbildung 2-17 gezeigte exponentielle Abhängigkeit kann als Funktion von $g(\tau)$ durch

$$g(\tau) = \exp(-\Gamma \tau) \quad (12)$$

oder mit Gleichung 12 als

$$g(\tau) = \exp(-q^2 D \tau) \quad (13)$$

beschrieben werden. Über die Proportionalität zum translatorischen Diffusionskoeffizienten D_T kann nun über die Stokes-Einstein-Beziehung

$$D_T = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_h} \quad (14)$$

mit der Boltzmannkonstanten k_B , der Viskosität η des Lösemittels und der Temperatur T , der hydrodynamische Radius R_h des Partikels ermittelt werden.

Die PCS ist zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten im Bereich von 10^{-9} bis $10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ geeignet, was Teilchengrößen von 5 nm bis hin zu 5 μm entspricht.^[56]

3 Ölfeldchemie

Die Ölfeldchemie[†] umfasst spezielle Chemikalien, die bei allen Stufen der Erdöl- und Gasförderung zur Steigerung der Wirtschaftlichkeit eingesetzt werden. Der Lagerstättendruck des Erdöls presst lediglich die ersten 2 – 3 % eines Vorkommens an die Oberfläche. Mit traditioneller Pumpentechnik lassen sich immerhin 10 – 20 % des Ölfelds erschließen. Um an weitere Anteile des verbliebenen Erdöls zu gelangen, bedarf es dagegen hochentwickelter Technologien (*enhanced oil recovery*) und spezieller Chemikalien. Einen Überblick über die enorm vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten der Ölfeldchemikalien liefern die Übersichten von *Kosswig und Gulden*.^[14;59] Das Umsatzvolumen von Ölfeldchemikalien im Jahr 1984 betrug in den Vereinigten Staaten 2,5 Milliarden US\$.^[59] Im Jahr 2007 hat die USA in etwa 5 Milliarden US\$ für Ölfeldchemikalien ausgegeben und es ist zukünftig mit einem Ausgabenzuwachs von ca. 5 % pro Jahr zu rechnen.^[60]

Heutige Anforderungen seitens der Industrie und der Materialwissenschaften setzen ein tieferes Verständnis der submikroskopischen Vorgänge wie zum Beispiel bei Kristallisationsprozessen voraus. Konnte bis vor einigen Jahren ein eher akademisches Interesse am molekularen Chemismus der Kristallisationsprozesse beobachtet werden, ist heutzutage die Charakterisierung dieser Prozesse zentraler Bestandteil bei der industriellen Entwicklung und Verbesserung funktioneller Festkörperstrukturen.

Auf Vorgänge in Lösung können Rückschlüsse gezogen werden, wenn Eigenschaften und Struktur von Kristallvorläufern und makroskopischen Kristallen charakterisiert sind. *Gautam R. Desiraju* bemerkte dazu: „Der feste Zustand ist von besonderer Bedeutung für die Supramolekulare Chemie, da viele der schwächeren Wechselwirkungen in Lösung fehlen oder zumindest beeinträchtigt sind. Die durch schwache Kräfte in Kristallen hervorgerufene ständige Wiederholung der Muster deutet an, dass solche Wechselwirkungen auch bei transienten Prozessen in Lösung

[†] Allgemeine Grundlagen über Erdöl und Verweise auf Primär- und Sekundärliteratur sind in der Diplomarbeit von *Haferkamp* zu finden.^[48]

auftreten“^[61] Der Nutzen des tieferen Verständnisses von Kristallisationsprozessen und Kristalleigenschaften wurde in dieser Arbeit an ausgesuchten Beispielen der Ölfeldchemie untersucht.

3.1 Pipelineproblematik / Inhibitoren

3.1.1 Erdöl

Im Allgemeinen ist Erdöl bei Raumtemperatur ein flüssiges kolloiddisperses Vielstoffgemisch, das bei Temperaturreduzierung feste Ablagerungen in Pipelines bilden kann. Neben Asphaltenen und Harzen scheiden sich hauptsächlich Paraffine ab.^[62;63] Analog zur menschlichen Arteriosklerose führt die stetige Abscheidung von Paraffinen zu einer Verengung des Rohrquerschnitts und zu einem Druckaufbau innerhalb der Pipelines[†]. Wird der Stockpunkt des Erdöls überschritten verdickt das Erdöl vollständig und der Transport durch die Pipeline kommt zum Erliegen (siehe auch Abbildung3-1)

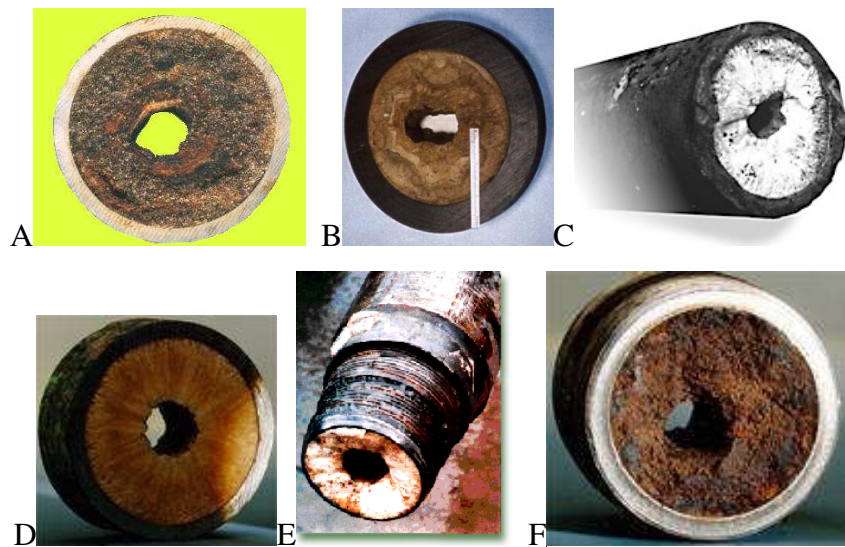


Abbildung3-1 A) Foto übernommen von *G. A. Mansoori*^[64]; B) Foto übernommen von *H. C. Fogler*^[65]; C) Foto übernommen von Baker Hughes Incorporated^[66]; D) Foto übernommen von PanTerra Geoconsultants B.V.^[67]; E) & F) Foto übernommen von Chemex Inc.^[68]

[†] Pipeline: engl., Rohrfernleitung. Im deutschen Sprachgebrauch hat sich allerdings der Begriff Pipeline durchgesetzt.

Im Fall einer unterseeischen Pipeline würden die Kosten zur Beseitigung einer derartigen Verstopfung etwa 4 Millionen Euro betragen. Die Ausfallzeit der Pipeline kostet die Betreiber in etwa 17 Millionen Euro. Die britische Ölfirma Lasmo hat 1994 aufgrund einer wiederholt verstopften Pipeline eine Ölplattform aufgegeben mit Aufgabekosten von fast 70 Millionen Euro.^[69;70] Zum Vergleich dazu kostet der Neubau einer Ölplattform in der Größe der „Statfjord“-Bohrinsel (Nordsee) in etwa 2 Milliarden Euro. In der Größe der „Sea-Troll“ (Nordsee), der weltweit größten Gasförderplattform, kostet ein Neubau etwa 3,3 Milliarden Euro. Paraffinkristallisationen und deren Abscheidungen aus Erdöl, die während der Produktion und des Transports auftreten, verursachen pro Jahr Verluste in Höhe mehrerer Milliarden Euro.^[63]

Eine Verstopfung von Erdöl-Pipelines kann vor allem in folgenden geographischen Regionen auftreten:

- Gebiete mit permanentem Bodenfrost.
- In gemäßigten Breiten während der Wintermonate.
- Auf dem Meeresboden bei Wassertemperaturen von 4-5 °C.

Durch Zusatz eines Paraffin-Inhibitors[†] kann man das Auskristallisieren des Paraffins im Erdöl vermindern. Dabei verändern die Inhibitoren zum Beispiel die Morphologie der auskristallisierenden Paraffine[‡], indem der Inhibitor mit in das entstehende Kristallgitter eingebaut wird.^[71] Diese Art von Paraffin-Inhibitor besteht aus einem öllöslichen Polymer mit einer paraffinähnlichen Struktur, dessen Seitenketten das Anwachsen einer Gelstruktur verhindern.^[14] Dadurch wird der Stockpunkt erniedrigt und das Fließverhalten des Erdöls günstig beeinflusst. Die chemische Zusammensetzung der kommerziellen Inhibitoren ist vielfältig und oft ein

[†] Im Allgemeinen spricht man auch von Stockpunktserniedriger (*pour point depressants* (PPD)) oder im speziellen von *crystal modifiers*.^[13;15;63]

[‡] Morphologie und Kristallstruktur der Paraffine, speziell der *n*-Paraffine, wurde ausführlich in der Diplomarbeit von *Haferkamp* erläutert.^[48]

Firmengeheimnis. Bekannte gängige Paraffin-Inhibitor-Wirkstoffe sind zum Beispiel Ethylen-Vinylacetat-Copolymere mit einem Vinylacetat-Gehalt von 18 bis 40 Prozent (z.B. Poly(octadecyl acrylat) (PA-18)^[72]), Polyacrylsäureester und Methacrylsäureester von höheren Alkoholen (bis C22), Poly-Malein-, Poly-Bernstein- und Fumarsäureester und Copolymere.^[14] Paraffin-Inhibitoren besitzen häufig weitere Zusätze, die jeweils unterschiedlich auf die Kristallisation einwirken. *Growth modifiers* beeinflussen die Endgröße des Kristalls zum Beispiel in Richtung feinsten nadelförmiger Kristalle, die schlechter agglomerieren als große plattenförmige Kristalle. *Growth modifiers* können auch die Bildung poröser Strukturen fördern, die immer noch ein Durchströmen von Erdöl ermöglichen. *Nucleators* sind Zusatzstoffe, die für eine hohe Konzentration an Kristallisationskeimen sorgen. Dadurch besteht die Möglichkeit, dass sehr viele kleine Kristalle gebildet werden und, solange sie nicht agglomerieren, den Fluss durch die Pipeline weniger behindern als große Kristalle. *Solubilty enhancers* erhöhen die Löslichkeit von Paraffinen in Erdöl und senken so den Stockpunkt. Ein klassisches Beispiel für ein gut auf Inhibitoren ansprechendes Erdöl ist das von Bombay High: Mit einer Dosierung von 250 – 300 ppm Inhibitor kann der Stockpunkt durchaus um 15 bis 20 °C gedrückt werden. Leider gibt es auch Erdöle, die nur durch Temperaturerhöhung fließfähig werden und auf Stockpunkterniedriger kaum ansprechen.^[14;71] Wasser hat zwar keinen Einfluss auf die Löslichkeit von Paraffinen, aber aufgrund der hohen spezifischen Wärmekapazität wirkt das Wasser als Wärmespeicher wenn es dem Erdöl nicht entzogen oder für den Transport zugesetzt wird.^[63] Außerdem erhöht das Wasser[†] den flüssigen Anteil im Erdöl und erhöht die Fließgeschwindigkeit innerhalb der Pipeline.

Asphaltene, Teere, Harze und gelöste Gase, die ebenfalls Bestandteil des Erdöls sind, können die Löslichkeit von Paraffinen zusätzlich beeinflussen. Obwohl die Löslichkeit von Paraffinen sinkt, wenn die Konzentration von Teer und Asphaltenen erhöht wird, wurde eine Verminderung von Paraffinabscheidungen beobachtet. In

[†] Heutzutage wird häufig das zu Tage geförderte Erdöl, das auch Rohöl genannt wird, einem Aufbereitungsschritt unterzogen, in dem das Rohöl entgast, entwässert und entsalzt wird. Erst danach, evtl. noch nach Beimengung von Inhibitoren, wird das Erdöl primär durch Pipelines weiter transportiert.^[13;73]

Erdölen mit sehr hohem Paraffin- und kolloidalen Asphaltenanteil scheidet sich das Paraffin sogar gar nicht ab.^[74]

Anfang des 20. Jahrhunderts wurden zum Erhitzen des Erdöls innerhalb der Pipeline chemische Reaktionen induziert. Ausreichend Energie liefernde und verwendete Reaktionen waren die von Calciumcarbid mit Wasser oder Natriumperoxid mit Wasser.^[48]

Ist Wasser vorhanden, kann sich Calciumcarbonat abscheiden, das sich aus dem zunächst löslichen Calciumbicarbonat durch Abspalten von Kohlendioxid bildet. Vorhandene Asphaltene, Salze und feiner Sand dienen als Keime für die Agglomeration der Paraffinkristalle. Die Abscheidung in der Pipeline und die Festigkeit, mit der das Paraffin an der Rohrwand haftet, ist auf zwei Kräfte zurückzuführen: Adhäsionskräfte auf Oberflächen und Kohäsionskräfte zwischen den Kristallen, die zur Agglomeration und Verfestigung führen. Die Gravitationskräfte haben nur geringen Einfluss auf die Abscheidung in Pipelines, größeren Einfluss haben aber diese in Transport- oder Lagerbehältern.

Bei laminarer Strömung verstärkt sich die Abscheidung wenn die Flussgeschwindigkeit erhöht wird. Das ist einleuchtend, weil dadurch mehr Kristall-Partikel an die Rohrwandung gelangen. Bei turbulenter Strömung sinkt die Abscheidungsrate aufgrund auftretender Dispersionskräfte. Das Paraffin, das sich bei turbulenter und schneller Strömung abscheidet, ist besonders fest und kompakt. Anscheinend werden nur die Kristalle und Kristallcluster abgeschieden, die eine besonders hohe Kohäsionskraft aufweisen.^[63]

Eine wichtige Anforderung an effiziente Inhibitoren ist die hohe Wirksamkeit für möglichst viele Erdöle mit unterschiedlichster Zusammensetzung. Das Verstehen der submikroskopischen Prozesse ist ein vielversprechender Ansatz die Effektivität von Paraffin-Inhibitoren zu verbessern. Dahingehende Untersuchungen sind Gegenstand dieser Doktorarbeit.

3.1.2 Erdgas

Auch Erdgas ist nicht problemfrei durch Pipelines transportierbar. Chemisch betrachtet ist Erdgas ein Gemisch, in dem das Methan überwiegt, aber auch andere leichte, gesättigte Kohlenwasserstoffe wie Ethan, Propan und Butan vorkommen. Außerdem enthält es, je nach Fundort, geringe Mengen Isobutan, Stickstoff, Schwefelwasserstoff, Kohlendioxid und Helium.^[75] Der Anteil an Methan im Erdgas kann deutlich über 90 % betragen. Wie beim Erdöl verstopfen regelmäßig Erdgas-Pipelines und verursachen dadurch ähnlich enorme Kosten. Bei der Förderung von Erdgas wird das wasserdampfhaltige Erdgas unter hohem Druck durch Pipelines befördert. Dadurch können Gashydrate entstehen, die für die Verstopfungen in den Pipelines und Gasverdichteranlagen verantwortlich sind (siehe Abbildung 3-2).

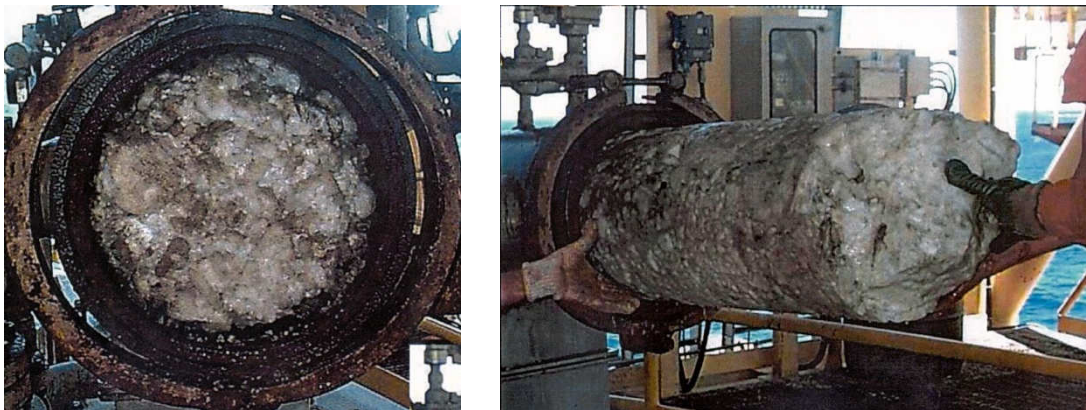


Abbildung 3-2 Die Abbildungen zeigen die Entnahme einer Gashydrat-Verstopfung aus einer Erdgas-Pipeline auf einer Erdgas-Plattform, der staatlichen Ölfirma „Petrobras“, in Brasilien. Es kann Wochen bis Monate dauern bis eine solche Verstopfung sicher aus den Rohrleitungen beseitigt ist.^[76]

In der Erdgasindustrie kennt man künstliche Gashydrate seit langem. Bereits 1934 berichtete *E. G. Hammerschmidt* von Gashydraten, die in Gas-Pipelines Blockierungen verursachen.^[77]

Diese Gashydrate waren in der Pipeline bei einem Druck von 57 bar bei 15°C stabil. In der einschlägigen Literatur wurde der Existenz[†] von Gashydraten dank der Experimente von *Sir H. Davy* seit 1810 Aufmerksamkeit geschenkt. Er leitete unter Druck Chlorgas durch Wasser und entdeckte dabei ein bis dahin unbekanntes Gashydrat.^[81] Sein hergestelltes Gashydrat war Chlorhydrat, das aussah wie normales Eis, jedoch unter Druck bei +9 °C entstand.^[78] Die genaue Zusammensetzung dieser Gashydrate konnte schließlich durch Untersuchungen von *M. Faraday* aufgeklärt werden.^[82] Gashydrate kennzeichnen eine ganze Verbindungsklasse, die auch Clathrate[‡] genannt werden. Gashydrate bilden sich aus Gasmolekülen, welche in einem räumlichen durch Wasserstoffbrückenbindungen gebildeten Gerüst aus Wassermolekülen eingeschlossen sind. Sie besitzen eine eisähnliche Struktur, die jedoch unter Normalbedingungen instabil ist (siehe Abbildung 3-3).

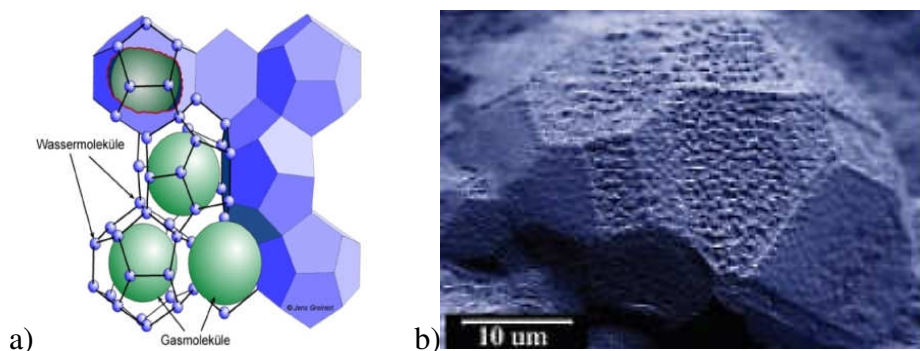


Abbildung 3-3 a) Schematische Darstellung einer Gashydratstruktur. Die grünen Sphären kennzeichnen den möglichen Aufenthaltsraum der Gasmoleküle.^[84;85] b) SEM Aufnahme von im Labor hergestellten Gashydrat-Kristallen mit charakteristischen kubisch bis kuppelartigen kleinen Kristalloberflächen.^[86]

[†] Eher unbekannt ist die Tatsache, dass J. Priestley bereits 1778 die Gashydrate entdeckte. In seiner mehrbändigen Arbeit „Versuche und Beobachtungen über verschiedene Gattungen der Luft“ beschreibt er die Herstellung eines Gashydrates von SO₂, das bei Normaldruck bei 7 °C recht einfach herstellbar ist.^[78-80]

[‡] Clathrate, lat.: vergittert^[83]

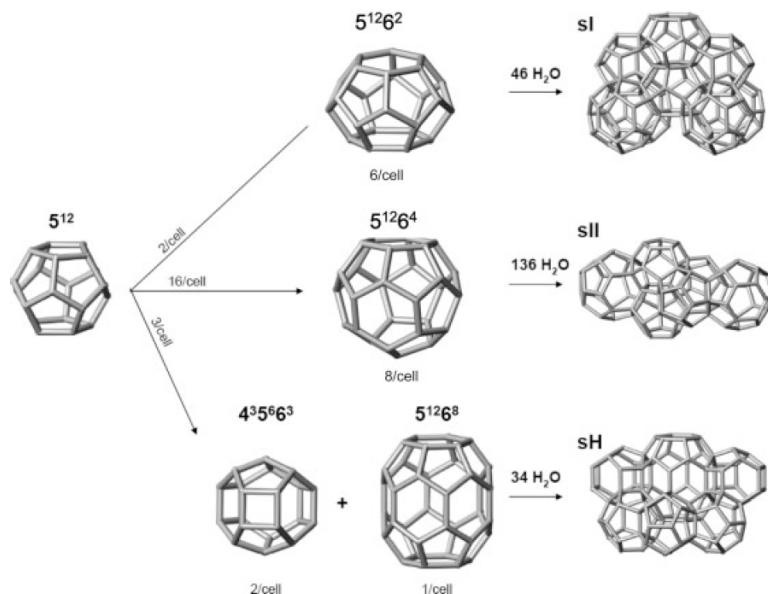


Abbildung 3-4 Strukturen der Gashydrate S-I, S-II und S-H.^[87]

Die gängigen[†] Gashydratstrukturen S-I und S-II wurden 1949 von *Stackelberg* entdeckt.^[91] *Ripmeester* berichtete erstmals über eine neue Struktur S-H.^[92] Die verschiedenen Hydratstrukturen sind in der Abbildung 3-4 dargestellt[‡]. Die kubische Struktur S-I besteht aus zwei kleinen Käfigen, die jeweils aus 12 pentagonalen Oberflächen (5^{12} / Dodekaeder) und 6 großen Käfigen aufgebaut sind, die wiederum aus 12 pentagonalen und 2 hexagonalen ($5^{12}6^2$ / Tetrakaidekaeder) Oberflächen bestehen. Eine Elementarzelle S-I besteht aus 46 Wassermolekülen und besitzt die kristallographische Raumgruppe $Pm\bar{3}n$. Gasmoleküle, die in den kleinen Käfigen eingeschlossen werden, sind von 20 Wassermolekülen, Gasmoleküle in den großen Käfigen, von 24 Wassermolekülen umgeben. Die Gitterstruktur ist charakteristisch für den Einschluss von kleinen Gasmolekülen, wie Methan, Ethan, Kohlendioxid und Xenon, weil die Käfiggröße lediglich 0.503 nm bzw. 0.586 nm beträgt.

[†] Neben den Typen S-I, S-II und S-H existieren weitere, meist instabile Gashydrat-Strukturen, wie z.B. eine tetragonale Struktur mit CH_3OCH_3 .^[88-90]

[‡] Benennung nach der Form $n_i^{m_i}$ (n_i Anzahl der Ecken der Seite i; m_i Anzahl der Seiten i)

Die Struktur S-II ist gleichfalls kubisch und besteht aus 16 kleinen Käfigen (5^{12}) und 8 großen Käfigen mit jeweils 12 pentagonalen und 4 hexagonalen ($5^{12}6^4$ / Hexakaidekaeder) Oberflächen. Die Elementarzelle setzt sich aus 136 Wassermolekülen zusammen, die kristallographische Raumgruppe ist $Fd\bar{3}m$. Die Koordinationszahl für den kleinen Käfig ist auch hier 20 und beträgt für den großen Käfig 28. Typische S-II -Bildner sind die relativ größeren Moleküle wie zum Beispiel Propan und Ethylenoxid, weil der Käfig mit 0.657 nm ein wenig größer ist als der des korrespondierenden Käfigs von S-I. Jedoch ist für die Bildung einer bestimmten Hydratstruktur nicht nur das Größenverhältnis zwischen Gast und Hydratkäfig maßgeblich, sondern auch die Gast-Wasserwechselwirkung.^[93] Daher bilden die kleinen Gasmoleküle N_2 und O_2 S-II, weil der Energiegewinn bei der Besetzung des kleinsten Käfigs 5^{12} sehr groß ist, und bei S-II zu 2/3 Bestandteil der Gesamtstruktur ist. Bei S-I beträgt der Anteil an 5^{12} lediglich 1/4.

Die hexagonale Struktur S-H wird von Gasgemischen gebildet, weil alle 3 Käfigtypen, 3 x 5^{12} (Dodekaeder), 2 x $4^35^66^3$ (unregelmäßiger Dodekaeder) und 1 x $5^{12}6^8$ (Ikosaeder), besetzt sein müssen. Eine Elementarzelle S-H besteht aus 34 Wassermolekülen und besitzt die kristallographische Raumgruppe $P6/mmm$. Die eigentlichen Bildner der S-H Struktur wie 2-Methylbutan oder 2,2-Dimethylbutan stabilisieren den größten der drei Käfige. Damit jedoch die gesamte Struktur gebildet werden kann, muss ein Hilfgas wie Methan oder THF vorhanden sein, welches in die kleineren Käfige eingebaut wird. Bisher wurden weit über 130 verschiedene Hydratbildner identifiziert. Ob S-I oder S-II gebildet wird, kann durch die Molekülgröße und dem Besetzungsverhältnis der Gasmoleküle sowie der Gaszusammensetzung bestimmt sein. Ebenfalls können Druck und Temperatur Einfluss auf die Art der Struktur haben. Stickstoff, ein in der Natur vorkommendes Gas und ein einfacher Hydratbildner, stabilisiert die kleinen Käfige 5^{12} des Typs S-II bei einem Radienverhältnis von 0.82 und besetzt auch den großen Käfig $5^{12}6^4$ dieser Struktur. Stickstoff ist somit neben Neon eines der kleinsten natürlichen Gase, die Hydrate bilden und zur Stabilität der großen Hydratkäfige $5^{12}6^2$ und $5^{12}6^4$ der Typen S-I und S-II beitragen.^[94]

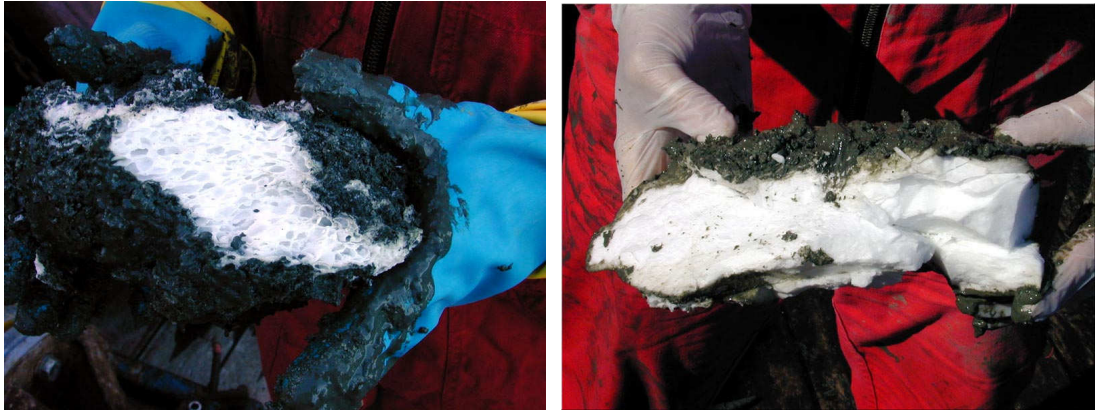


Abbildung 3-5 Ein Schnitt einer reinen Gashydratlage zeigt ein poriges, schwammähnliches Gefüge.^[95;96]

In den frühen 1960er Jahren wurden die ersten Erdgashydratlagerstätten von russischen Forschern zunächst postuliert und 1967 tatsächlich auch entdeckt.^[78] In den 1980er Jahren wurden die ersten marinen Vorkommen in der Tiefsee entdeckt. Mittlerweile sind zahlreiche Gashydrat-Vorkommen bekannt. Typische reine Gashydratlagen sind in Abbildung 3-5 zu sehen. Im Eisschild Grönlands wurden Stickstoff-Gashydrate gefunden. In unserem Sonnensystem werden auf dem Planeten Mars und auf Saturns Mond Titan große Mengen an Methanhydrat vermutet.^[97-100] Die Methan-Gashydrate sind in der Öffentlichkeit wegen ihrer Brennbarkeit auch unter dem Begriff „brennendes Eis“ bekannt geworden (siehe auch Abbildung 3-6).

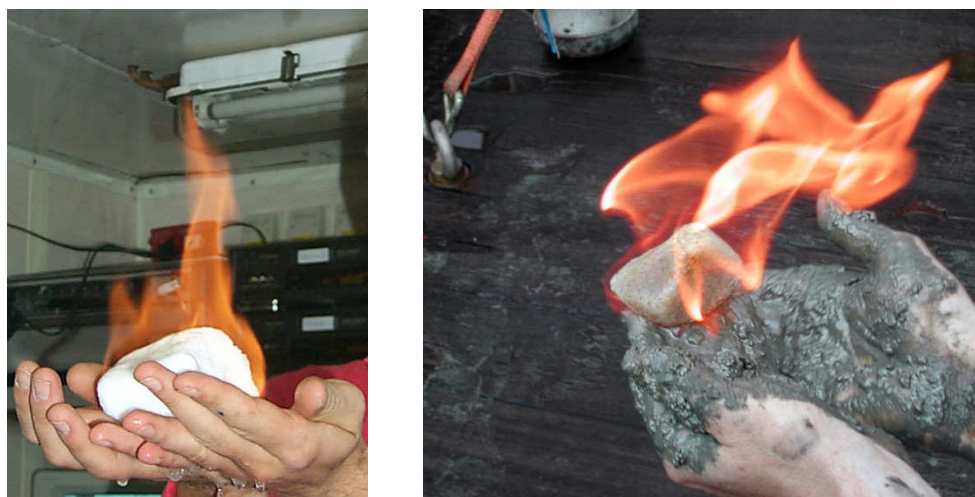


Abbildung 3-6 Schmelzende Methanhydratbrocken in der Hand. Während das bei der Zersetzung frei werdende Methan eine konstante Flamme speist ("Brennendes Eis"), tropft das frei werdende Wasser ab.^[101]

Die Tatsache, dass in einem Kubikmeter Gashydrat bis zu 164 Kubikmeter Methan stecken und dass die aktuellen Methanhydratreservenschätzungen[†] alle existierenden fossilen Brennstoffe übertreffen (siehe Abbildung 3-7), macht die Gashydrate als zukünftige Energieressource sehr interessant.^[96]

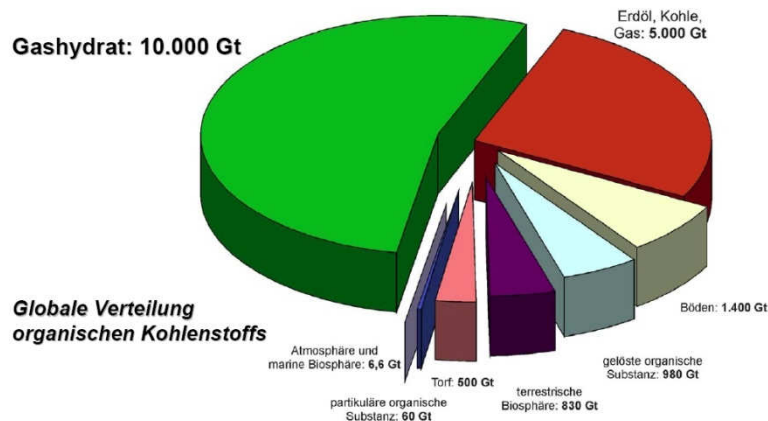


Abbildung 3-7 Globale Verteilung organischen Kohlenstoffs basierend auf Recherchen von Kvenvolden (GEOMAR).^[96;104]

Die natürlich vorkommenden Gashydratlager haben in den letzten Jahren die wissenschaftliche Phantasie von Materialwissenschaftlern, Geologen und Energie-Konzernen beflügelt. Obwohl in der Erdöl- und Erdgasindustrie Gashydrate seit vielen Jahren eine wichtige Bedeutung haben, weil durch die Gashydratbildung in Pipelines, Pumpanlagen und Speichern Verstopfungen aufgetreten sind und es dadurch zu hohen Kosten gekommen ist, ist der Stand der Arbeiten auf dem Gebiet der Gashydratforschung vergleichsweise niedrig. Erst in den letzten ein bis zwei Jahrzehnten wurde weltweit die Forschung intensiviert. Viele Länder führten

[†] E. D. Sloan Jr. und C. Koh veröffentlichten jüngst eine aktuelle Übersicht über bisherige Schätzungen zu Methanvorkommen in Gashydraten. Die Schätzungen schwanken zwischen $0,2 \times 10^{15}$ und $12 \times 10^{16} \text{ m}^3$ Gashydrat.^[87;102] Im Vergleich dazu beträgt das konventionelle Methangasvorkommen $0,15 \times 10^{15} \text{ m}^3$.^[103] Auch wenn die Schätzungen sehr stark schwanken, ist der Vergleich mit konventionellen Methangasvorkommen signifikant.

ationale Forschungsprogramme zur Untersuchung von Gashydratfragen ein (vor allem in Japan, Kanada, USA, Deutschland, Indien und neuerdings auch in China und Neuseeland).^[101;105] Ziel der Forschung ist die Sammlung von Erkenntnissen aller Art, die zur Förderung und Gewinnung von brennbarem Gas aus Gashydratlagerstätten zur stofflichen und energetischen Verwendung zweckdienlich sind. Im Vordergrund steht der Abbau von Gashydraten aus der Tiefsee und aus Permafrostböden. Es werden verschiedene Methoden auf ihre ökonomische und ökologische Bilanz überprüft, um zu ermitteln, ob der Abbau lohnenswert ist.^[87;106-108] Methan ist allerdings auch ein starkes Treibhausgas, dessen Konzentration in der Atmosphäre zwischen 1700 und heute von 700 ppb auf über 1800 ppb zugenommen hat.^[109;110]

In marinen Systemen ist CH₄ ein Abbauprodukt der anaeroben Mineralisation durch methanogene Archaeen[†]. Die Methanogenese ist ein vollständig anaerober Prozess, der nur unter Ausschluss von Oxidationsmitteln wie Sauerstoff, Nitrat, etc. stattfindet. Im Prinzip stellt die Methanogenese eine Disproportionierung dar, wobei aus Kohlenhydraten CO₂ und CH₄ entstehen.

In dieser Arbeit stand zunächst jedoch der Aspekt der nicht erwünschten Gashydratbildung in Pipelines im Vordergrund. Ziel war die Entwicklung einer Gashydrat-Druckzelle die gleichzeitig Videoaufnahmen und Streulichtmessungen mit der DLS- und SLS-Methode zur Ermittlung der Keimbildungsraten mit und ohne Einwirkung eines Inhibitors ermöglicht. Die Kinetik der Hydratbildung und Hydratzersetzung hat sich in jüngster Zeit mehr und mehr zu einem eigenständigen Forschungsgebiet entwickelt. Die Vermeidung der Blockaden in Pipelines und die

[†] Archaeen, Archea, (griech. „uralt“ / „ursprünglich“) wurden früher auch Archaeobakterien oder Urbakterien genannt. Sie bilden neben den Bakterien (Bacteria) und den Eukaryoten (Eukaryota) eine der drei Domänen, in die alle zellulären Lebewesen eingeteilt werden. Die bisher kultivierten Archaea leben alle in extremen Lebensräumen, die häufig vom Vulkanismus geprägt sind. Molekulare Untersuchungen haben jedoch gezeigt, daß auch im Meer, in Süßwasserseen und Böden bisher nicht kultivierbare Archaeen teilweise in großer Menge vorkommen.^[111]

Erschließung von Gashydratlagerstätten erfordern genaue Kenntnis über die Zersetzungs- bzw. Bildungsprozesse. Die Industrie und Forschung sind dabei besonders interessiert an den Fragen, wann die Hydratbildung bzw. Hydratzersetzung beginnt und wie schnell das Wachstum bzw. die Zersetzung voranschreitet. Es gibt unterschiedliche Theorien zum Bildungsmechanismus von Gashydraten.^[102] Die Keimbildung der Hydrate beginnt normalerweise an der Grenzfläche zwischen Gas- und wässriger Phase, da hier alle Komponenten in ausreichend hoher Konzentration vorliegen und die freie Gibbs Energie an der Phasengrenze erniedrigt ist. *E. D. Sloan* beschreibt ein molekulares Modell der Keimbildung durch die Agglomeration von Clustern aus Wassermolekülen an der Grenzfläche in der flüssigen oder gasförmigen Phase.^[102;112] Um die im Wasser gelösten Gasmoleküle ordnen sich Wassermoleküle an und bilden dadurch sogenannte labile Cluster. Agglomerate dieser Cluster können stabile Keime ergeben. Dabei lagern sich Cluster zusammen und teilen ihre Flächen miteinander. Wenn diese Agglomerate die kritische Keimgröße erreicht haben, setzt das weitere Wachstum ein. Für weitere Untersuchungen dieser Keimbildungs- und Wachstumsmechanismen stand die technische Entwicklung einer geeigneten Druckzelle im Vordergrund.

3.2 Fracturing / Crosslinker

Zur Förderung von Erdöl wird in das verrohrte und zementierte Bohrloch ein Steigrohr eingebaut, das bis zum tiefsten Punkt der Lagerstätte reicht. Damit das Erdöl aus der Gesteinsschicht, in der sich das Erdöl befindet, in dieses Rohr übergehen kann, wird sein unterstes Teilstück mit Hilfe kleiner Sprengsätze zur Lagerstätte hin geöffnet. Übertage ist das Bohrloch mit einem Eruptionskreuz (*christmas tree*) verschlossen, indem sich mehrere Absperrvorrichtungen für Zu- und Ablauf befinden. Aufgrund des natürlichen Lagerstättendrucks können im Allgemeinen nur Bruchteile des Erdölinhaltes aus dem Trägergestein gewonnen werden (primäre Förderungstechnik). Mit fortschreitender Förderung und abnehmendem Lagerstättendruck vermindern sich die Förderraten, so dass zusätzliche Bohrungen und Pumpensysteme erforderlich werden können. Aus tiefliegenden Erdöllagerstätten können bei sehr gering durchlässigem Gestein oftmals keine für eine wirtschaftliche Förderung notwendigen Förderraten erzielt werden.^[113] Eine Verbesserung der Förderrate lässt sich zum Beispiel durch die neuere Horizontalbohrtechnik und durch Anwendung des sogenannten *frac*-Verfahrens erreichen. Diese Methoden zielen darauf ab die Durchlässigkeit der Lagerstätte durch die Schaffung von künstlichen Fließwegen zu steigern. Beim modernen *frac*-Verfahren wird in einem ersten Schritt eine Flüssigkeit, *pad* genannt, unter hohem Druck in die Lagerstätte gepumpt, wodurch das Gestein das erste Mal aufgebrochen wird. Der hydraulische Druck von rund 1.000 bar erzeugt im Gestein primär horizontale *fracs* (Risse) von bis zu mehreren 100 m Länge. Der nächste Schritt sieht das Einpressen einer mit einem Stützmittel (Spezialsand, Nussschalgranulat oder auch Granulat von Keramiken), *proppant* genannten, beladenen Polymerlösung vor (*frac fluid*).^[114] Diesen *frac fluids* werden oft sogenannte *crosslinker* zugesetzt, welche die Polymere während des *frac*-Verfahrens vernetzen und somit kontrolliert die Viskosität der *frac fluids* erhöhen und die gleichmäßige Verteilung des *proppant* in den *fracs* gewährleisten.^[115-117] Für dieses *hydraulic fracturing* ist es notwendig, dass das *frac fluid* sein Viskositätsmaximum erlangt, wenn es die Risse erreicht. In Abbildung 3-8 ist eine schematische Darstellung des Verfahrens zu sehen.

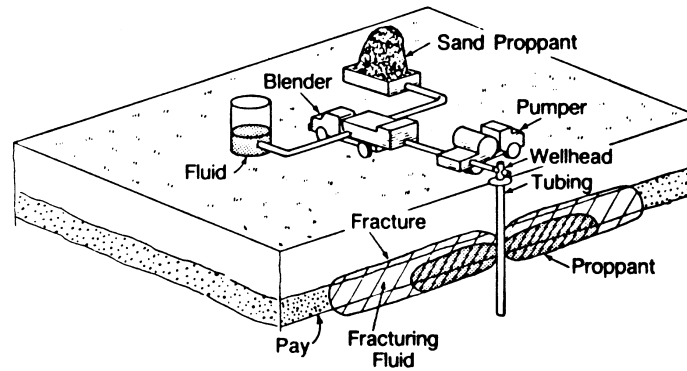


Abbildung 3-8 Schematische Darstellung einer *hydraulic fracturing* Operation.^[114]

Eine erhöhte Viskosität des *frac fluid* verbessert die Fähigkeit Risse zu bilden und zu weiten. Durch die dadurch auftretenden erhöhten Scherkräfte wird das Polymer degeneriert. Außerdem wird der Druck, der erforderlich ist das viskose *frac fluid* durch das Bohrloch zu pressen, derart unwirtschaftlich hoch, dass in der Regel ein *crosslinking delay agent* zugesetzt wird, damit die maximale Vernetzung erst in den *fracs* auftritt.^[118] Die Vernetzung der beladenden Polymerlösung wird abschließend chemisch wieder aufgebrochen, die Lösung fließt zurück (*flowback*), und in den Gesteinsrissen verbleibt das *proppant*, wodurch das Schließen der Risse nach Reduzierung des Drucks vermieden wird. Über diese künstlichen Risse werden dauerhaft bessere und neue Fließbedingungen für das Erdöl geschaffen.^[119] Das *frac*-Verfahren wird seit 1947 angewandt und hat sich seitdem zur Standard-Methode entwickelt. Bis 1981 wurde das Verfahren bereits 1.000.000-mal angewandt. In Abbildung 3-9 ist eine typische mobile *hydraulic fracturing* Operationseinheit von Halliburton zu sehen. Die roten Fahrzeuge um das Bohrloch herum sind die *pumper* und *blender*. Die verschiedenen hellgrauen Container-Fahrzeuge beinhalten die einzelnen Bestandteile des *frac fluids*.



Abbildung 3-9 Luftaufnahme mit Blick auf eine *hydraulic fracturing* Operation durch Halliburton, Bohrloch Devon Energy's Haygood No. 11H in der Nähe von Carthage, Texas (USA).^[120]

Das ideale *fracturing fluid* sollte kompatibel mit den umgebenden Lagerstättenbedingungen sein, was durch Additive und Wahl des *fracturing fluid* Typs gewährleistet werden kann. Auf Wasser basierende *fracturing fluids* mit linearen Polymeren wie Guar, HPG, HEC und CMHPG (siehe Kapitel 4.4.2) werden für kurze *fracs* und niedrigere Lagerstättentemperatur verwendet, gibt man zusätzlich *crosslinker* hinzu erreicht man längere *fracs* und kann bei höheren Temperaturen arbeiten. Auf Schaum oder Öl basierende *fracturing fluids* werden verwendet, wenn man bei niedrigerem Druck arbeiten muss und wenn wassersensitive Gesteinsformationen vorliegen. Reicht die Viskosität durch das lineare Polymer nicht aus oder ist eine erhöhte Viskosität durch die steigende Lagerstättentemperatur bei zunehmender Tiefe nicht realisierbar, ermöglichen *crosslinker* längere Rissbildungen und den Einsatz bei höheren Temperaturen. Puffer kontrollieren den pH-Wert des *fracturing fluids*, so dass pH-Wert-Änderungen ausgelöst durch Kontakt mit Stoffen des Lagerstättengesteins verringert werden können. Tenside werden zugesetzt um die Oberflächenspannung am Gestein zu verringern. Biozide töten Bakterien des

verwendeten Wassers ab. Spezielle Additive schützen vor Flüssigkeitsverlust des Gels an das umgebende Gestein. *Breaker* zerstören die Vernetzung wieder für den *flowback*. Andere Additive verhindern das Anschwellen von zum Beispiel Lehm und reduzieren die Reibung des *fracturing fluids*. In Abbildung 3-10 ist eine typische Aufteilung der Zusammensetzung eines *fracturing fluids* dargestellt.

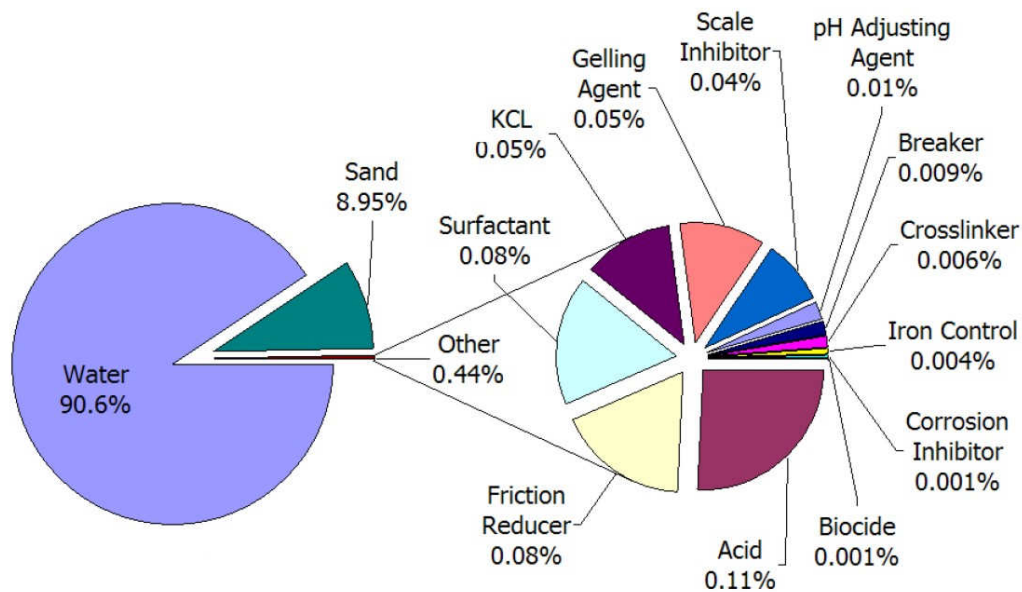


Abbildung 3-10 Typische Zusammensetzung eines *fracturing fluids*.^[121]

Im Rahmen dieser Arbeit galt das Interesse den *crosslinkern*, speziell den auf Zirkoniumlactat basierenden *crosslinkern*.

4 Kristallisationsexperimente für die Ölfeldchemie

Für die chemische Industrie ist die Kristallisation vor allem im Bereich der Produktherstellung und Produktreinigung von zentralem Interesse. Kristallisationen können aber auch unerwünscht auftreten wie im Fall von verstopften Gas-Pipelines durch Gashydrate oder verstopften Erdöl-Pipelines durch Paraffine. Durch Strukturaufklärung mittels Röntgenbeugung erhält man Einblicke in intermolekulare Wechselwirkungen zwischen Molekülen und Atomen in Kristallen. Zusammen mit dem molekularen Verständnis der Vorgänge bei der Genese und beim Wachstum von Kristallen, können zum Beispiel Inhibierungen von Kristallisationen verbessert werden. Mit physikalisch begründeten Modellen können so außerdem, ausgehend vom festen Aggregatzustand, durchaus Eigenschaften im gelösten Zustand diskutiert werden. Im Rahmen der hier vorgelegten Arbeit wurden Anstrengungen unternommen, basierend auf Kristallisationsexperimenten, Fragestellungen aus der Ölfeldchemie zu erörtern.

Es wurden folgende Ölfeldchemikalien von Halliburton[†] zur Verfügung gestellt und verwendet: CI-23, CI-24, WG-18, Parachek 140, Parachek 160, RP9355-16, RP9355-17, RP9355-34, Flexoil FM-102, Flexoil FM-151, Flexoil FM-171, HLX-R611-00, HLX-R612-00, HLX-R614-00, HLX-R615-00, Guar (unspezifiziert) und Crude Oil Part #101237412. Die technischen Daten zu den genannten Ölfeldchemikalien sind dem Anhang 6.1 zu entnehmen.

Außerdem wurden folgende Paraffine (jeweils p.a.) von verschiedenen Herstellern verwendet: *n*-Hexane, *n*-Heptane, *n*-Decan, *n*-Dodecan, *n*-Eicosan, *n*-Heneicosane, *n*-Tricosane, *n*-Tetracosane, *n*-Pentacosane, *n*-Hexacosane, *n*-Heptacosane,

[†] Die Firma Halliburton Energy Services Inc. ist der weltweit zweitgrößte Ölfeld-Servicedienstleister.

n-Octacosan, *n*-Nonacosane, *n*-Triacontane, *n*-Hentriacontane, *n*-Dotriacontane, *n*-Tritriacontane, *n*-Tetracontane, *n*-Pentatriacontane, *n*-Hexatriacontane, *n*-Heptatriacontane, *n*-Octatriacontane und *n*-Tetracontane.

Während der Versuche mit *crosslinker* wurden für Synthesen folgende Substanzen von verschiedenen Herstellern (jeweils p.a.) verwendet: Methyl- β -*D*-galactopyranoside, Methyl- α -*D*-mannopyranoside, *D*-Fructose, *D*-Ribose, *D*-Cellobiose, *D*-Sucrose, Guarana von Paullinia sp., Guarmehl, Guar, Gum-guar-carboxymethyl-ether-2-hydroxypropylether, L-(+)-Milchsäurelösung (85-90%), Zirconyl chloride Octahydrate, Zirkonium(IV)propoxide Lösung (70%) in Propanol und Triethanolamin.

4.1 Paraffine

Für das Ziel, die Genese von Paraffinkristallen *in situ* anhand von Partikelgrößenmessungen zu beobachten, existieren nur unzulängliche Messsysteme auf dem Markt.^[48;55;122-124] Gesteuert von der Marktnachfrage sind die Hersteller bemüht ihre Geräte dahingehend zu optimieren, dass mit zeitlich stabilen monomodalen Partikelgrößen sehr hohe Messgenauigkeiten erzielt werden können. Eine große Messbereichabdeckung durch kombinierte Streulichtverfahren und die Möglichkeit in verdünnten wie konzentrierten Suspensionen zu messen, stehen deutlich im Vordergrund der Geräteweiterentwicklungen. Doch es ist auch mit nicht ausgereiften Messsystemen möglich, nützliche Erkenntnisse über die Kristallgenese zu erhalten. Dies gelingt jedoch nur, wenn man sich intensiv mit den Messsystemen und deren Eigenheiten auseinandersetzt und das Kristallisationsverhalten der zu untersuchenden Systeme eingehend studiert. Durch zahlreiche Experimente wurden Messstrategien entwickelt und Erfahrungen in der richtigen Interpretation der Daten gesammelt. Neue Methoden mussten entwickelt und immer wieder überprüft werden. Nach den theoretischen Grundlagen wird im Folgenden eine Auswahl an besonders bewährten Untersuchungsmethoden vorgestellt.

4.1.1 Untersuchungsstrategie

Kühlungskristallisation ohne Streulichtmessungen

Für erste visuelle Beobachtungen wurden Kristallisationsglasküvetten mit Kühl-/Heizkreislauf und Vakuummantel verwendet.^[125]

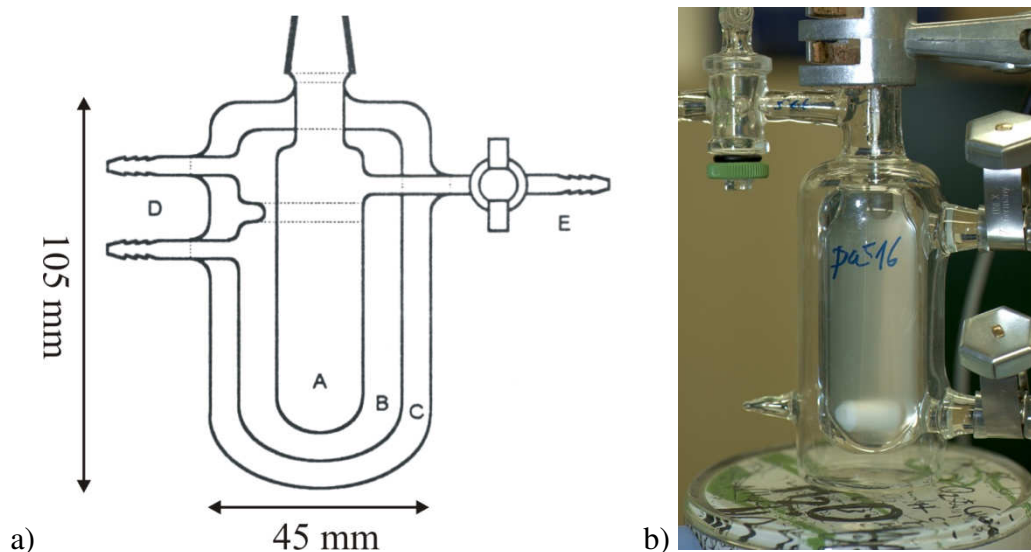


Abbildung 4-1 a) Kristallisationskammer. A: Schlenkgefäß, B: Kühlmantel, C: Vakuummantel, D: Anschlüsse für Kühlmittelkreislauf, E: Anschlussmöglichkeit für Schutzgas- oder Vakuum. b) Foto einer Kristallisationskammer, mit Magnetrührfisch und Magnetrührer.

Zur Überwachung der Kristallisationsvorgänge wurde eine Digitalkamera[†] im Durchlicht mehrerer Halogenkaltlichtquellen verwendet. Die Temperatureinstellung erfolgte mit einem Durchflussthermostat Typ Lauda RC6 mit VE-Wasser als Kühlmittel und manueller Temperatureinstellung. Die Temperaturerfassung in der Kristallisationskammer wurde mit einem in Eiswasser kalibrierten Widerstandsthermometer Typ I (siehe Anhang 6.6) durchgeführt. Das analoge Messsignal wurde mittels einem A/D-Wandler, Nudam ND-6013 über einen Schnittstellenkonverter, Nudam ND-6520 digital an den Computer weitergeleitet.

[†] Verwendete Digitalkamera: Nikon D100, Auflösung 3008x2000 Bildpunkte.

Die Messwerterfassung wurde mit Hilfe einer im Arbeitskreis *Boese* entwickelten Software, die auf Basis der *LabView* (National Instruments) Entwicklungsumgebung programmiert wurde, visualisiert. Die mit diesem experimentellen Aufbau ermittelten Kristallisationsparameter sind die Basis für die jeweiligen Planungen der nachgeschalteten Streulicht-Untersuchungen.

Da bereits wegen der Absorption von Licht Streulichtexperimente mit DLS oder SLS in Erdöl nicht möglich waren, wurde ein geeignetes Modell-System gesucht. Während der Entwicklung von Messstrategien wurden die verschiedensten Paraffine und Lösemittel getestet. Während der Suche nach einem geeigneten Lösemittel zeigte sich, dass die Viskosität, der Dampfdruck bei Raumtemperatur und der Preis die wichtigsten Parameter darstellten. Die Suche nach dem *n*-Paraffin, das während Streulichtexperimenten aus dem Lösemittel auskristallisiert werden sollte, gestaltete sich aufwändiger. Bekannte zahlreiche kristalline Phasen, ausreichend Literaturdaten zu physikalischen Konstanten und ein moderater Preis stellten hier die wichtigsten Parameter dar. Die Vermutung liegt nahe, dass *n*-Paraffin-Mischungen (ähnlich der natürlichen Verteilung in paraffinreichen Erdölen) die sinnvollsten Modellsysteme sind. Jedoch zeigen Kristallisationsversuche derartiger Mischungen während Streulichtmessungen ein problematisches Verhalten. Denn nur das höchste Homologe *n*-Paraffin der Mischung, welches in Abhängigkeit der Kettenlänge die geringste Löslichkeit besitzt, kristallisiert zuerst und trübt die Lösung.

Im Rahmen dieser Dissertation sollen einige ausgesuchte Experimente mit *n*-Octacosan in *n*-Decan vorgestellt werden. Als Modellmischung hat sich *n*-Octacosan in *n*-Decan ($w = 4,0 \%$), entsprechend einer Sättigungstemperatur von $23,71 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (Berechnung siehe Anhang 6.2.1), bewährt. Das *n*-Octacosan der Firma Aldrich und das *n*-Decan der Firma Merck hatte jeweils eine Reinheit von 99%.

Verdampfungskristallisation

Obwohl in Anlehnung an die Ausscheidung von Paraffinen in Ölpipelines in dieser Arbeit die Kühlungskristallisation im Vordergrund der Experimente steht, wurden ergänzend klassische Kristallisationsexperimente in der Kristallisierschale durch Verdampfen des Lösemittels bei Raumtemperatur durchgeführt. Durch diese Experimente sollte die Möglichkeit bestehen, veränderte Morphologien unter Einfluß

von Inhibitoren leicht zu erkennen. Während dieser Experimente entstandene Kristalle wurden außerdem mittels Pulverdiffraktometrie auf neue oder veränderte kristalline Phasen untersucht.

Pulverdiffraktometrie und Röntgenstrukturanalyse

Die Proben aus den Verdampfungskristallisationen wurden vorsichtig gemörsert und zwischen Polyacetatfolien präpariert und für pulverdiffraktometrische Messungen in Transmission vorbereitet. Für die Messung stand ein Diffraktometer der Firma STOE (Typ STADY-P) mit gebogenem Germanium-Monochromator und IP-Detektor (*image plate*) zur Verfügung. Gelegentlich wurden Messungen in Kapillaren der Dicke 0.6 mm durchgeführt.

Die erhaltenen Diffraktogramme der Proben aus den Experimenten mit Inhibitor wurden mit dem Diffraktogramm von *n*-Octacosan ($w = 4,0 \%$), kristallisiert aus *n*-Decan, verglichen.

In Fällen, wo ein besonders gutes Signal/Rausch-Verhältnis sinnvoll erschien, wurden Messungen auf einem D5000-Pulverdiffraktometer der Siemens AG mit Primärmonochromator (Kupferstrahlung, $K_{\alpha 1}$), Kapillarprobenhalter sowie einem PSD-50M Detektor des Herstellers Braun gemessen. Die Proben wurden ebenfalls in Kapillaren der Dicke 0.6 mm präpariert. Die Messungen erfolgten in einem Winkelbereich von 5 bis $50^\circ 2\theta$. Die Schrittweite und Messzeit pro Schritt variierte.

In einigen Fällen wurde versucht für pulverdiffraktometrische Messungen kristallines Material direkt aus den Streulicht-Experimenten zu entnehmen. Mit vorgewärmten Pipetten, welche in etwa die gleiche Temperatur wie die zu untersuchende Lösung hatte, wurde aus dieser zügig jeweils Proben entnommen. Die Suspension wurde in temperierte *vecta spin vials* mit eingebautem Filter mit Porengröße $0,2 \mu\text{m}$, gegeben und ohne weitere Verzögerung zentrifugiert. Der Metallrotor der Zentrifuge wurde im Vorfeld leicht gekühlt um ein Lösen der Kristalle zu verhindern. Der Grad der Kühlung wurde durch Vortests so abgeschätzt, dass sich der Filter mit dem Kristallisationsgut während des Zentrifugierens möglichst nicht erwärmt. Die Filtereinsätze wurden nach dem Zentrifugieren aus der Halterung gelöst und anschließend zwischen zwei Polyacetat-Folien präpariert und für pulverdiffraktometrische Messungen in Transmission vorbereitet. Das zu

untersuchende Material befand sich somit noch im Filtermaterial. Durch vorherige Messung des sauberen röntgenamorphen Filtermaterials konnte das resultierende Diffraktogramm als Hintergrund von dem mit Probe beladenem Diffraktogramm subtrahiert werden.

Parallel zu den hier besprochenen Experimenten wurde eine Durchflußzelle für pulverdiffraktometrische *in-situ* Messungen in Bragg-Brentano Geometrie geplant, entwickelt und in Betrieb genommen. In Anlehnung an die Pipelineproblematik war die Intention dieses Projekts, die Bewertung der Einflussgrößen Flussrichtung und Flussgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur und Zeit. Im Rahmen dieser Arbeit konnten jedoch aus zeitlichen Gründen keine, über Testmessungen hinausgehenden, Resultate mehr erzielt werden. Im Anhang 4.2 sind Details zur Konstruktion dargestellt.

Röntgenstrukturanalysen von möglichen Einkristallen wurden mit Hilfe eines Siemens SMART Diffraktometer mit APEX II Flächendetektor durchgeführt. Das System verfügt über eine Molybdän-Röntgenröhre (Wellenlänge 0,71073 Å) und einen Graphitmonochromator. Die Auswertung und Datenreduktion erfolgte mit dem Programm Bruker APEX II 2.0-2 2006. Versuche zur Lösung und Verfeinerung der Struktur erfolgten mit den direkten Methoden des Programms Bruker AXS SHELXTL Version 6.12.

Kühlungskristallisation mit statischen Streulichtmessungen (SLS)

Auf Basis der statischen Lichtstreuung (SLS) wurden unter Verwendung des „Laser Particle Counter Model ILI-1000“ der Firma Spectrex Incorp. zahlreiche Lichtstreuemessungen durchgeführt. Als Lichtquelle zur Erzeugung der Streubilder wurde rotes HeNe-Laserlicht mit der Wellenlänge 632,5 nm genutzt. Der Laserstrahl wird mittels eines rotierenden optischen Systems aufgeweitet. An den Teilchen im Messvolumen kommt es dann zur Beugung des Laserlichts. Jedes Teilchen erzeugt dabei ein für seine Größe und Form charakteristisches Beugungsbild. Eine nachgeschaltete Fourierlinse sorgt dafür, dass die Beugungsbilder unabhängig von der Position des Teilchens im Messvolumen immer dieselbe Position auf dem Detektor einnehmen. Die ungebeugten Laserstrahlen treffen dagegen auf einen Primärstrahlfänger vor dem Detektor. Die Intensität des gebeugten Lichtes wird von dem Detektor, der in der Brennebene der Fourierlinse positioniert ist, erfasst und vom Computer nach der Mie-Theorie ausgewertet.

Die Detektoren bestehen aus ringförmig angeordneten Detektorelementen, wobei es sich bei den Detektorelementen in der Regel nur um Ringsegmente handelt. Die Breite der einzelnen Ringsegmente nimmt auf dem Detektor von innen nach außen zu. Diese Detektoranordnung ist durch die physikalische Auflösung des Messgerätes bedingt und hat ihre Ursache in der teilchengrößenabhängigen Veränderungen der Intensitätsverteilung. Auf jedem einzelnen Detektorelement wird die Intensität des Lichtes gemessen. Die im sensitiven Bereich der Kristallisationslösung erzeugten Streulichtanteile können vom Detektor erfasst werden. Streulichtanteile, deren Ursprung außerhalb des sensitiven Bereichs liegt, können dagegen nicht erfasst werden.

Das verwendete System kann sowohl die Partikelgrößenverteilung als auch die Partikelanzahl messen. Die Erfassung des Größenbereichs von 1 µm bis 100 µm erfolgt durch 32 Segmente des Detektors, welche dabei in zwei Erfassungsbereiche unterteilt werden. Jeder Bereich besteht aus 16 Segmenten, oder auch *bins* genannt, denen ein spezieller Größenbereich zugeordnet wird. In Anhang 6.4 ist die Zuordnung der Größenbereiche aufgelistet. Das Messsystem benötigt keine Vorgaben von Parametern über die zu vermessende Lösung. Ein Messzyklus dauert in etwa 1 min. Innerhalb dieser Minute werden die absolute Gesamt-Partikelanzahl und die relativen Partikelgrößen ermittelt. In Abbildung 4-2 ist der Messaufbau und

eine schematische Beschreibung des sensitiven Bereichs dargestellt. Die Ermittlung der Partikelanzahl bezieht sich stets auf ein Volumen von einem Milliliter.

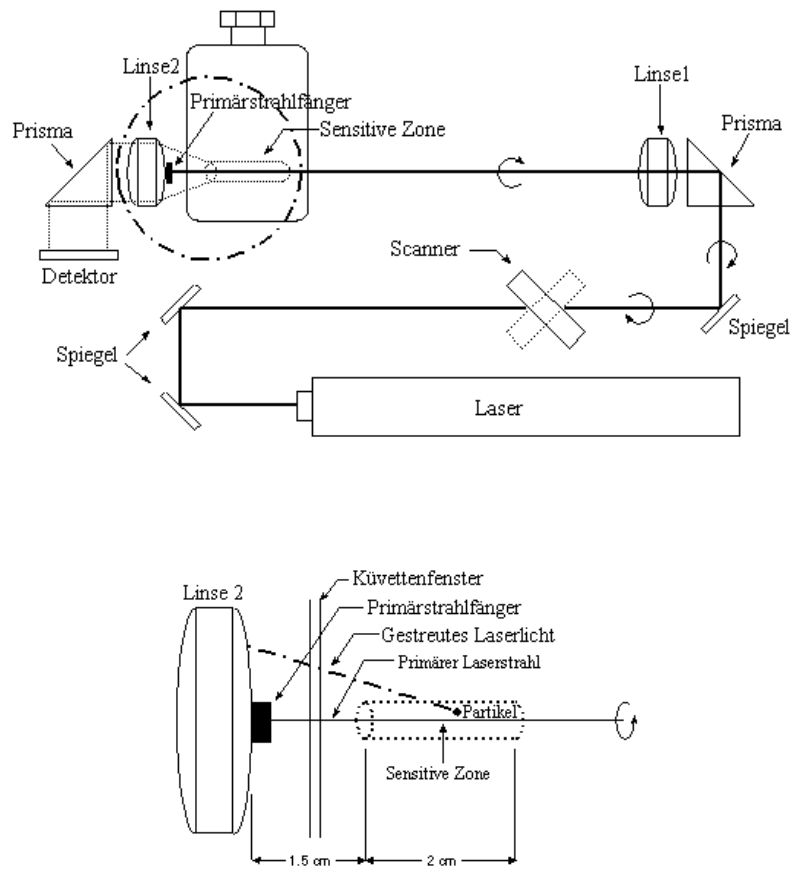


Abbildung 4-2 Messaufbau und sensitiver Bereich des Laser Particle Counter Model ILI-1000 der Firma Spectrex.

Das zur Verfügung stehende SLS-System der Firma Spectrex wurde ursprünglich für die Messung von Suspensionen in zylinderförmigen Glasgefäßen konzipiert und besaß ein anderes Gehäuse. Das Gehäuse wurde geändert um Messaufbauten mit größeren Kristallisationszellen und Druckzellen realisieren zu können. Eine stabile Platzierung von Kristallisationszelle, Thermostat-Schläuchen, Druckluft-Schläuchen, Kamera, Lichtleiter, Temperatur-Sensoren und Kabeln konnte mittels Fixierungen durch ein angepasstes Labor-Stativsystem ermöglicht werden (siehe auch Abbildung 4-3). Vor jeder Messung wurden die optischen Bauteile auf korrekte Justierung und Sauberkeit überprüft. Die zu messenden Lösungen wurden in eigens dafür hergestellten temperierbaren Kristallisationszellen durchgeführt. Die Küvetten

besitzen zwei planparallele Sichtfenster aus entspiegeltem Glas. Die Temperierung erfolgte mit einem programmierbaren Kälte-Umwälzthermostat MH F 81 der Firma Julabo. Die Schläuche waren mit Wärme dämmendem Schaumstoff ummantelt. Es wurde eine farblose, klare Temperierflüssigkeit verwendet. Die Temperatursteuerung erfolgte computergestützt durch eine Steuersoftware, die Temperaturerfassung wieder mit der *Lab View* Software. Sämtliche Messdaten von Nudam, Spectrex, Nikon und Julabo wurden mit einer der Datenanalysesoftware auf eine gemeinsame Zeitskala umgerechnet und anschließend ausgewertet.

Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass die durchgeführten Messungen eine regelrechte Flut an Daten lieferte. Die Präsentation all dieser Ergebnisse hätte den Rahmen dieser Dissertation gesprengt, sodass nur ein geringer Teil integriert wurde.

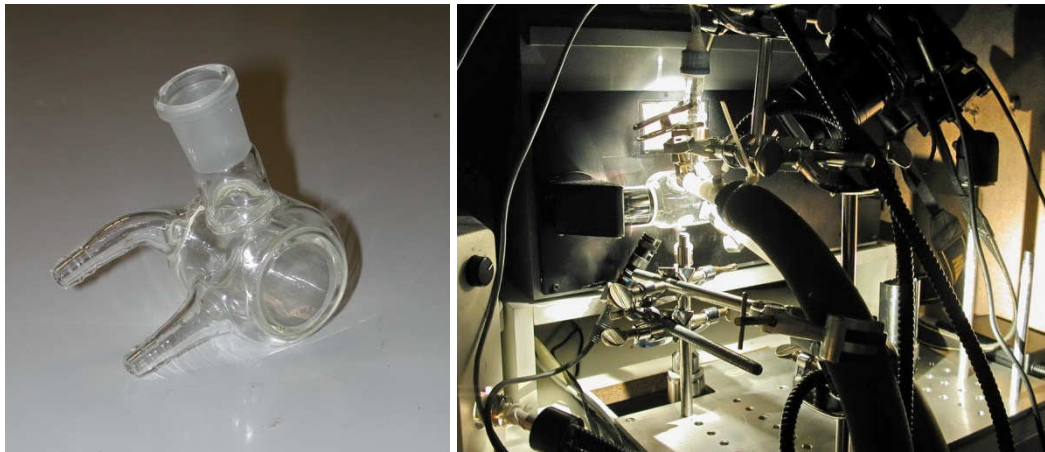


Abbildung 4-3 Links: Kristallisationszelle aus Glas mit planparallelen Sichtfenstern; Rechts: Kompletter Messaufbau des Laser Particle Counter Model ILI-1000 der Firma Spectrex mit modifizierter Peripherie.

Je nach Luftfeuchtigkeit, Umgebungstemperatur und Messtemperatur mussten die Sichtfenster von außen mit trockener Druckluft angeblasen werden, damit sich kein Kondenswasser auf den Scheiben bildet. Wassertröpfchen auf den Scheiben könnten den Laser zum Detektor streuen, was zu Artefakten in den Messungen führt.

Die verwendeten Gerätschaften, mit denen die zu untersuchenden Lösungen in Kontakt kamen, mussten wesentlich sauberer gereinigt werden als dies im nasschemischen Labor sonst üblich ist. Folgende Prozedur hat sich hier bewährt: Nach der üblichen Grundreinigung wurden die verwendeten Glasgeräte vier- bis fünfmal mit Serapur-Reinstwasser weitgehend partikelfrei gespült und anschließend einer kurzen Behandlung mit partikelfreiem Aceton (über 0,2µm Filter bereitgestellt)

unterzogen und für eine Minute in einem separaten Trockenschrank getrocknet. Die so gereinigten Glasgeräte wurden dann einzeln in Einwegprobenbeuteln aus PE mit Druckleistenverschluß bis zur nächsten Verwendung gelagert. Die für die Experimente notwendigen Lösemittel wurden jeweils über einen 0,2 µm Spritzenfilter von Partikeln befreit. Zur Kontrolle wurden Streulichtmessungen in reinen Lösemitteln durchgeführt, die auch während der Temperaturvariation, wie sie in den Kristallisationsexperimenten angewandt wurden, im Mittel keine Veränderungen im Messsignal verursachten. Im messbaren Bereich konnten die Lösemittel somit als partikelfrei angesehen werden.

Das SLS-System wurde in regelmäßigen Abständen mit Partikelgrößenstandards der Firma BS-Partikel auf korrekte Kalibrierung überprüft (siehe dazu auch Anhang 6.5). Dabei zeigten sich immer wieder relativ deutliche Abweichungen im Messbereich von Partikelgrößen >20 µm (siehe Abbildung 4-4). Trotz mehrfacher Versuche, das Gerät beim Hersteller in den USA präziser kalibrieren zu lassen, gelang es nicht, im Rahmen des modifizierten Messaufbaus den Referenzwerten der Partikelgrößenstandards >20 µm näher zu kommen. Die Experimente zeigten jedoch, dass der Größenbereich >20 µm für die Kristallisation von *n*-Octacosan aus *n*-Decan keine Rolle spielte. Daher wurde von weiteren Maßnahmen zur Beseitigung des Problems abgesehen.

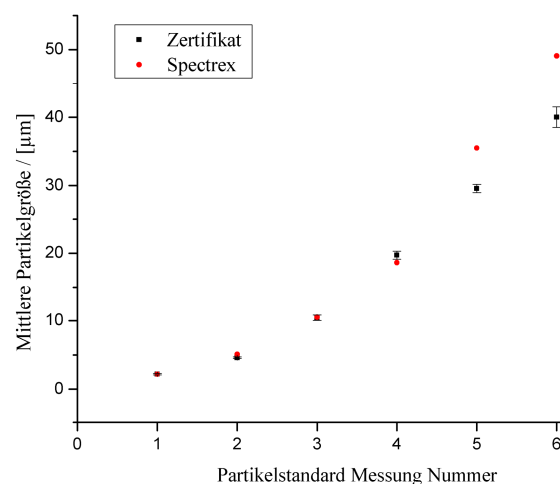


Abbildung 4-4 Messungen von Partikelgrößenstandards. Die schwarzen Punkte geben die Referenzwerte mit Standardabweichungsbalken, die roten Punkte die gemessenen Werte mit dem Laser Particle Counter Model ILI-1000 der Firma Spectrex wieder.

Abgesehen von einem Fehler in der Hardware kann die zu große, mittlere Partikelgröße bei 35,5 μm und 49,1 μm durch einen Koinzidenz-Effekt verursacht werden. Normalerweise werden Partikel einzeln vom Detektor gemessen. Ist die Konzentration der Partikel in der Lösung jedoch zu hoch, können zwei oder mehr eng beieinander liegende Partikel gleichzeitig ein Messsignal am Detektor auslösen. Der Detektor kann dieses Partikelkollektiv nicht mehr unterscheiden und gibt als Ergebnis eine größere Partikelspezies aus. Die Anwendungsvorschriften für die Partikelstandards der Firma BS-Partikel sind für automatisierte Messmethoden mit 1 mL Standardküvetten verifiziert worden und nicht für die 20 mL, wie sie bei dem genutzten Spectrex-System Anwendung finden. Durch die relativ hohe Partikelbeladung im Strahlengang könnte Koinzidenz bei den größeren Partikeln in Erscheinung treten.

Ein weiterer, nicht behebbarer Messfehler, war eine immer wieder auftretende Verschiebung der Basislinie. Daher sind die absoluten Werte der Partikelanzahl fehlerbehaftet und sollten nur innerhalb eines Experiments relativ zueinander betrachtet werden.

Experimente mit dynamischen Streulichtmessungen (DLS)

Für dynamische Lichtstreuemessungen stand eine modifizierte Variante des „NICOMP Model 380 Submicron Particle Sizer“ der Firma Particle Sizing Systems zur Verfügung. Das DLS System berechnet AKFs mit einer abgewandelten Variante des CONTIN-Algorithmus.^[126] Als Lichtquelle wurde ein 15 mW HeNe-Laser (632,8 nm) und als Detektor ein Photomultiplier im 90° Winkel verwendet. Der mögliche Messbereich liegt zwischen 10 nm und 1000 nm. Weitere Parameter, Modifikationen und der detaillierte Messaufbau sind in der Diplomarbeit von *Haferkamp* vorgestellt und diskutiert worden.^[48]

Obwohl in dieser Arbeit die Lösemittel nur über Filter mit einer Porengröße von 0,2 μm gereinigt wurden, konnten in Kontrollmessungen mit DLS praktisch keine Streustrahlung detektiert und keine AKF berechnet werden. Die gereinigten Lösemittel sind also auch unter der Detektionsgrenze von 1 μm des SLS Spectrex-Geräts als weitgehend partikelfrei anzusehen.

4.1.2 Kristallisationen ohne Inhibitor

Das Kristallisationsverhalten von Paraffinen aus Lösungen ist bereits zahlreich dokumentiert worden.^[48;127-131] Kühlt man Erdöl schnell ab, kristallisieren niedere und höhere Paraffine simultan aus und bilden schwach poröse Strukturen mit Einschlüssen von flüssigen Bestandteilen.^[132] Beobachtungen von *Kirchner* zeigten, dass bei rascher Abkühlung einer Lösung von *n*-Octacosan in *n*-Decan ($w = 12\%$) eine gelartige Kristallisation stattfindet.^[133]

Aus einer Lösung von *n*-Octacosan in *n*-Decan ($w = 4\%$) konnte jedoch selbst durch schnelle Abkühlung keine gelartige Kristallisation beobachtet werden. In den vorliegenden Experimenten kristallisiert *n*-Octacosan aus Lösungen typischerweise grobkristallin in Form dünner Platten, eher jedoch in Form krummer Nadeln und gebogenen Fäden aus. Wurde nicht gerührt begann die Kristallisation von *n*-Octacosan an der Phasengrenze gasförmig/flüssig oder irgendwo an der Gefäßwandung, sowohl bei der Kühlungskristallisation als auch bei der Verdampfungskristallisation.

Laut Literatur sollte *n*-Octacosan orthorhombisch vorliegen, wenn man aus einer Paraffinlösung langsam auskristallisiert.^[134] Dies konnte durch eigene Messungen und den Vergleich mit dem berechneten Pulverdiffraktogramm aus Einkristalldaten^[127] bestätigt werden. Das vorgelegte *n*-Octacosan, liegt bereits vor der Rekristallisation aus *n*-Decan in der gleichen orthorhombischen Form vor.

Die Lösungen für die Streulichtexperimente wurden mindestens 24 Stunden vor den Versuchen hergestellt und bis zur Messung in dicht verschlossenen Teflonprobenbehältern bei 40 °C gelagert. Die Befüllung in die auf 40 °C vortemperierten Kristallisationsküvetten erfolgte vorsichtig mit einer (ebenfalls vortemperierten) Glaspipette um Blasenbildungen zu verringern. Die so aufgefüllte Kristallisationsküvette wurde im Strahlengang justiert.

Streulichtexperiment „sh033“ (Spectrex/SLS)

Während der SLS Messungen bei Kühlungskristallisation wurde in der Kristallisationsküvette mit einem Komet-Magnetrührfisch (300 U/min) gerührt. Die einprogrammierten Schritte im Temperaturprogramm lauteten:

1. Zwei Stunden bei 40 °C isotherm
2. Abkühlung mit 0,1 °C/min auf 15 °C
3. Aufheizung mit 0,1 °C/min auf 40 °C
4. Eine Stunde bei 40 °C isotherm
5. Abkühlung mit 0,1 °C/min auf 15 °C
6. Aufheizung mit 0,1 °C/min auf 40 °C
7. Zwei Stunden bei 40 °C isotherm

In Abbildung 4-5 ist die Temperatur der Kristallisationslösung gegen die Zeit aufgetragen. Obwohl die Schlauchzuführungen gut isoliert waren, wich die Ist-Temperatur von der Soll-Temperatur aufgrund der Raumtemperatur (28-38 °C) ab. Das hatte für die Versuche keine Bedeutung, solange die Ist-Temperatur in der Lösung erfasst wurde und das Kristallisationsereignis innerhalb der realen Temperaturrampe stattfand.

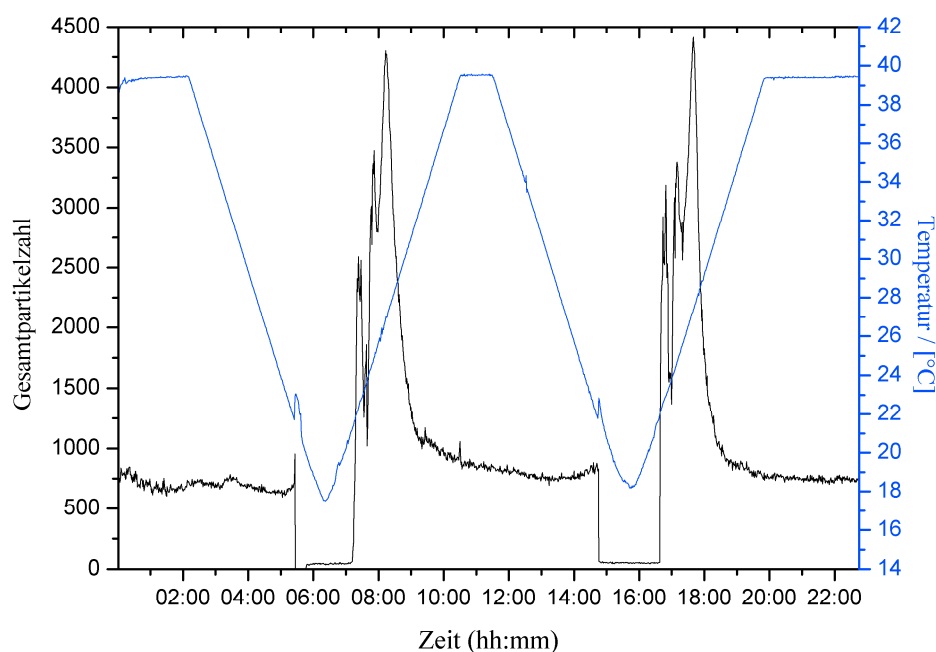


Abbildung 4-5 Temperatur und Gesamtpartikelanzahl, aufgetragen gegen die Zeit von *n*-Octacosan in *n*-Decan (w = 4%) (Spectrex/SLS, Messung sh033, Gesamtmessung).

Der in der blauen Temperaturkurve erkennbare Temperatursprung während der ersten Abkühlphase von 21,7 °C auf 23,1 °C liegt in der frei werdenden Kristallisationswärme begründet. Definiert man den Start der Kristallisation mit dem Beginn des Temperatursprungs bei 21,7 °C, lag die Unterkühlung bei 2,0 °C im Vergleich zur Sättigungstemperatur von 23,7 °C. In der zweiten Abkühlphase erfolgte der Sprung von 21,8 °C auf 22,8 °C und die Unterkühlung betrug 1,9 °C.

In der Abbildung 4-5 ist außerdem die Gesamtpartikelanzahl gegen die Zeit aufgetragen. Die anfänglichen Schwankungen sind stets nach der Befüllung der Kristallisationsküvette mit Lösung zu beobachten gewesen. Trotz aller vorbereitenden Bemühungen war die Lösung, bei der Abfüllung in die Küvette, sehr wahrscheinlich einem Temperaturgradienten ausgesetzt. Teilweise kurz auftretende Verdampfungsprozesse des Lösemittels könnten ebenso zu einer Inhomogenität in der Lösung geführt haben.

Im ersten Kristallisationszyklus ist während der Abkühlungsphase ab etwa 32 °C eine relativ schwache Abnahme der Kurve bis in die Nähe der Sättigungstemperatur zu erkennen. Während der weiteren Abkühlung um 2 °C steigt allmählich die Gesamtpartikelanzahl in der Lösung ganz leicht wieder an, bis es zur plötzlichen Massenkristallisation des *n*-Octacosans kommt. Ein detaillierter Ausschnitt aus dem Kurvenverlauf des ersten Kristallisationszyklus ist in Abbildung 4-6 dargestellt.

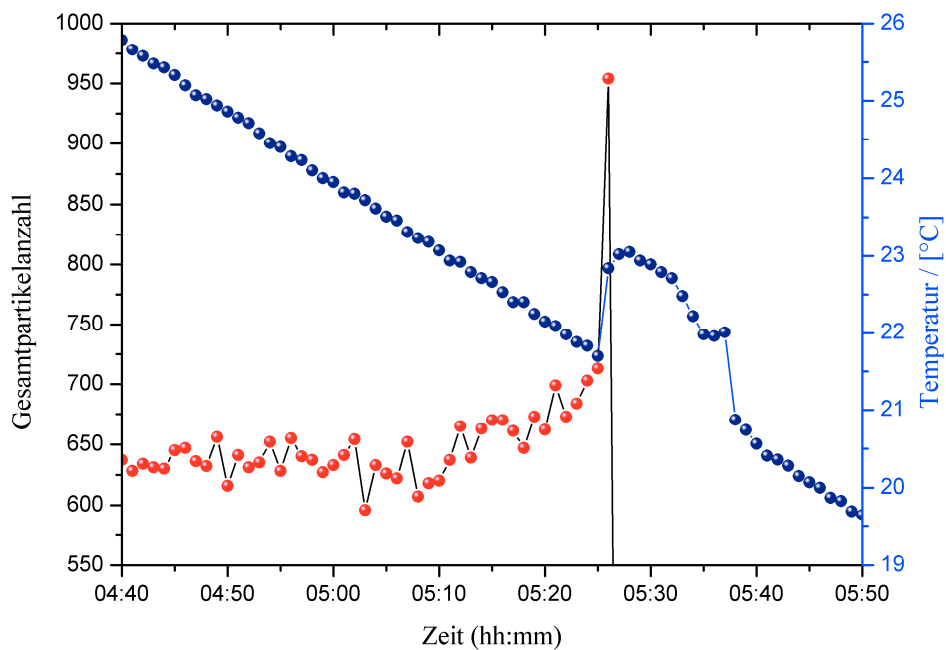


Abbildung 4-6 Temperatur und Gesamtpartikelzahl, aufgetragen gegen die Zeit von *n*-Octacosan in *n*-Decan ($w = 4\%$) (Spectrex/SLS, Messung sh033, erster Kristallisationszyklus, Zeitindex 04:40 bis 05:30)

Im Strahlengang des Lasers befand sich derart viel auskristallisiertes *n*-Octacosan, dass der Laserstrahl gar nicht mehr die Kristallisationssuspension durchdrang (siehe auch Abbildung 4-7). Der Detektor interpretiert das fehlende Streulicht als partikelfreie Lösung. Der Kurvenverlauf der Gesamtpartikelanzahl fällt schlagartig ab.



Abbildung 4-7 Kristallisationsküvette illuminiert durch den rotierenden Strahl des Lasers. Links vor der Kristallisation, rechts nach der Kristallisation von *n*-Octacosan.

Erst als die Lösung wieder erwärmt wurde, bildete sich irgendwann und unkontrolliert eine Lücke im Kristallkonglomerat, sodass Streulicht vom Laserstrahl wieder den Detektor erreichte. Die in Aufheizphasen detektierten Signale sind wegen Mehrfachstreuung und Absorption mit dem Spectrex/SLS-System prinzipiell nicht auswertbar.

Betrachtet man die Partikelanzahl des Größenbereichs 1-2 μm (Anhang 6.7.1; Abbildung 6-1; links) und 2-3 μm (Anhang 6.7.1; Abbildung 6-2; links) während der ersten Abkühlphase kurz vor dem Auskristallisieren des *n*-Octacosan, so zeigt sich in beiden Größenbereichen ein Anstieg der Partikelanzahl. Ab 3-4 μm wurden im entsprechenden Zeitraum keine Partikel mehr detektiert (Anhang 6.7.1; Abbildung 6-3; links). Es kann angenommen werden, dass die detektierten Veränderungen unterhalb der Sättigungstemperatur Vorgänge abbilden, die sich im metastabilen Übersättigungsbereich ereignen, unmittelbar bevor die spontane Keimbildung, gefolgt von der sehr schnellen Kristallisation, eintritt. Die Betrachtung des relativ moderaten Anstiegs der Partikelanzahl im Größenbereich 1-2 μm führt zu dem Schluss, dass nur wenig Keimbildung auftritt, auch wenn davon ausgegangen werden muss, dass Kristallkeime kleiner 1 μm gebildet werden und in den detektierbaren Größenbereich 1-2 μm hinein wachsen und gleichzeitig vorhandene Keime in den Größenbereich 2-3 μm übergehen. Vorherrschend ist hier dennoch eher das Wachstum an Kristallkeimen. Bevor Kristalle größer 3 μm gemessen werden können, ereignet sich die spontane Keimbildung, und das *n*-Octacosan kristallisiert im *n*-Decan aus.

Bei der Betrachtung der Daten für die einzelnen Größenbereiche ist im ersten isothermen Bereich die Auflösung von Kristallkeimen zu erkennen. Die Anzahlerhöhung bei 1-2 μm (Abbildung 4-8) geht einher mit der Anzahlreduzierung bei 2-3 μm (Abbildung 4-9).

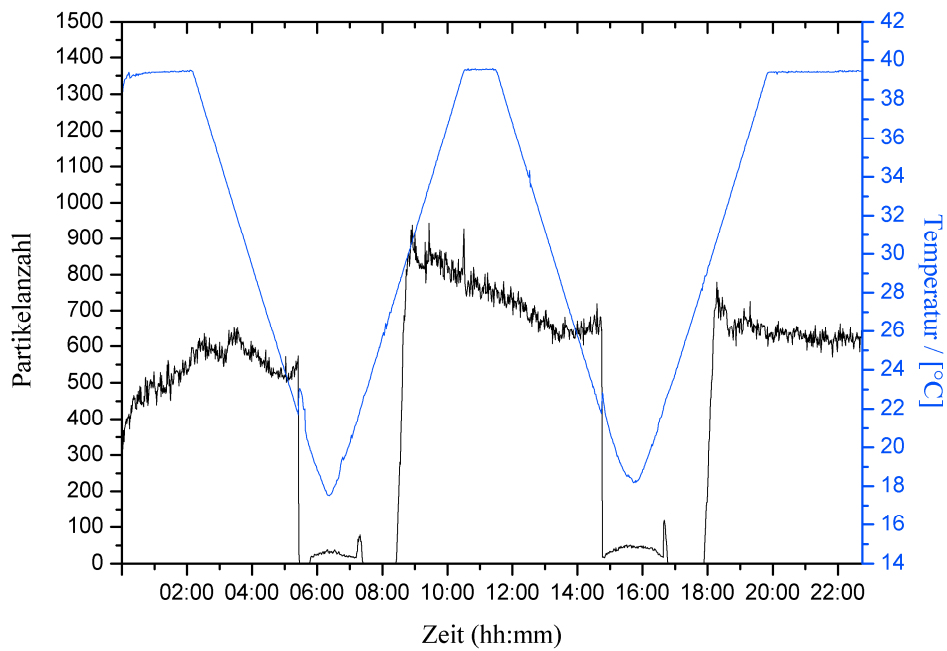


Abbildung 4-8 Temperatur und Anzahl der Partikel im Größenbereich 1-2 μm , aufgetragen gegen die Zeit von *n*-Octacosan in *n*-Decan ($w = 4\%$) (Spectrex/SLS, Messung sh033, Gesamtmessung).

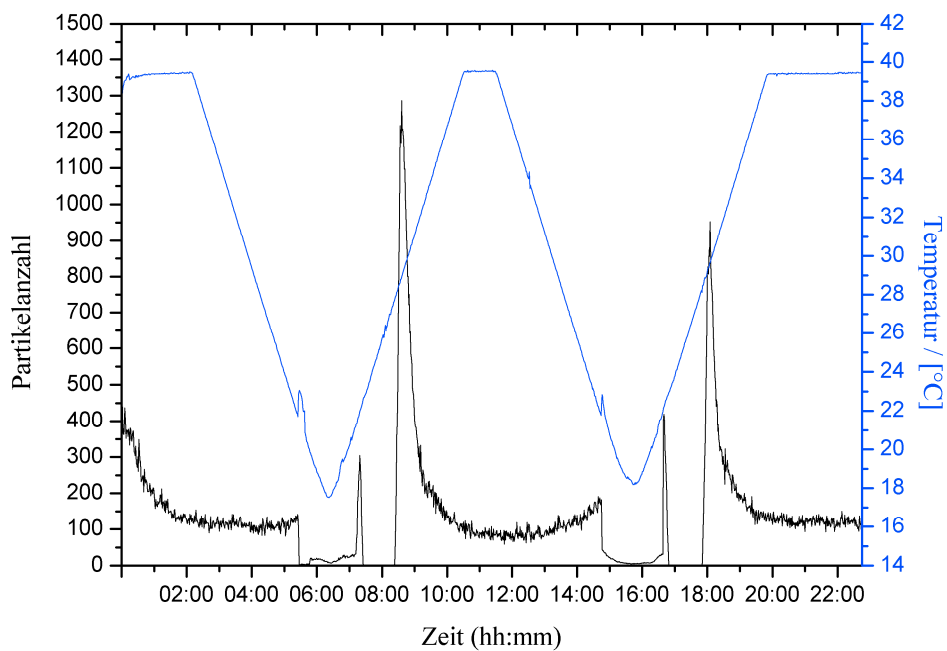


Abbildung 4-9 Temperatur und Anzahl der Partikel im Größenbereich 2-3 μm , aufgetragen gegen die Zeit von *n*-Octacosan in *n*-Decan ($w = 4\%$) (Spectrex/SLS, Messung sh033, Gesamtmessung).

Nach dem ersten Kristallisationszyklus folgte eine isotherme Zeitperiode von einer Stunde bei 40 °C, in der sich die Kristalle wieder vollständig auflösen sollten. Die Auftragung der Gesamtpartikelanzahl gegen die Zeit (Abbildung 4-5) lässt erkennen, dass sich die Anzahl dem ursprünglichen Niveau annähert. Aus den Diagrammen der Größenbereiche 1-2 µm (Abbildung 4-8) und 2-3 µm (Abbildung 4-9) wird jedoch klarer, dass die Anzahl der Kristallkeime mit der Größe 1-2 µm deutlich erhöht ist, während die Anzahl der Keime von 2-3 µm ein wenig unter das ursprüngliche Niveau absinkt. Während der 2. Abkühlphase wird schnell offensichtlich, dass eine unvollständige Kristallauflösung stattgefunden haben muss. Die erneute Abkühlung der Lösung zeigt bemerkenswerterweise weit oberhalb (ca. ab 30 °C) der Sättigungstemperatur bereits einen erkennbaren Anstieg der Anzahl im Größenbereich 2-3 µm. Agglomeration ist unwahrscheinlich, weil die Agglomerate vermutlich den Größenbereich von 2-3 µm überschritten hätten.

Das Kristallisationsereignis während der 2. Abkühlphase verläuft erneut sehr plötzlich und ist vergleichbar mit der Kristallisation im ersten Teil des Experiments (siehe auch Abbildung 4-10).

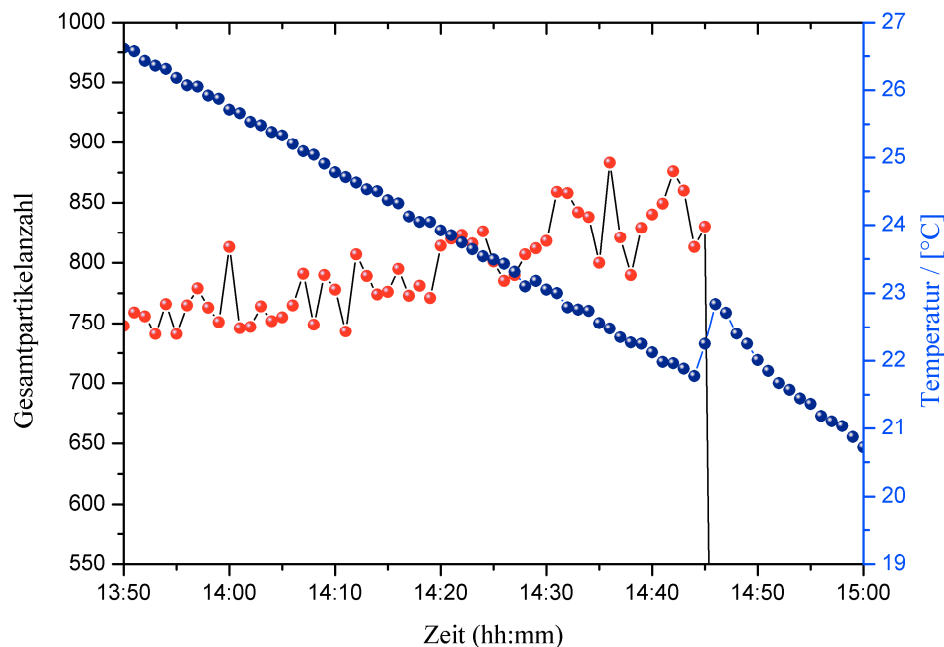


Abbildung 4-10 Temperatur und Gesamtpartikelzahl, aufgetragen gegen die Zeit von *n*-Octacosan in *n*-Decan (*w* = 4%) (Spectrex/SLS, Messung sh033, zweiter Kristallisationszyklus, Zeitindex 13:50 bis 15:00)

Das hier beschriebene Kristallisationsverhalten von *n*-Octacosan aus *n*-Decan war in weiteren Experimenten reproduzierbar. Bei einer Temperaturrampe von 0,05 °C/min anstatt 0,1 °C/min verschoben sich die hier gemachten Ereignisse aus dem Größenbereich 2-3 µm in den Bereich von 3-4 µm.

4.1.3 Kristallisationen mit Inhibitor

Die Inhibitoren Parachek 140 und Parachek 160 wurden als Lösungen geliefert (siehe Anhang 6.1). Die Lösungen sind von technischer Qualität und konnten vor der Verwendung in den Kristallisationsexperimenten nicht, wie die Lösemittel, filtriert werden, weil die Gefahr bestand, dass die polymerischen Inhibitormoleküle vom Filter zurückgehalten werden. Direkte Partikelanalysen der Inhibitorlösungen konnten wegen zu geringfügiger Mengen mit der SLS-Methode nicht durchgeführt werden. Untersuchungen der Inhibitoren (w = 4%) in *n*-Decan zeigten mit SLS jedoch keine nennenswerten Partikel. Mit DLS (NICOMP-Algorithmus) konnte allerdings in der reinen Parachek 160-Inhibitorlösung eine Partikelspezies im Größenbereich 300 nm (Standardabweichung 18%) errechnet werden. Parachek 140 war für eine direkte Verwendung mit DLS zu viskos. Verdünnungsreihen mit *n*-Decan führten bei beiden Inhibitorlösungen zu keinen auswertbaren AKFs. Eine mögliche Erklärung für dieses Phänomen ist die Annahme, dass die Inhibitorpolymere in der Paraffinlösung zunächst desagglomerieren und schließlich entfaltet dispergieren.

4.1.3.1 Kristallisationen mit Parachek 140

Es wurden Verdampfungskristallisationen von *n*-Octacosan aus *n*-Decan mit Zusatz des Inhibitors Parachek 140 (w = 4,0%) durchgeführt. Entgegen der sonst üblichen Nadeln kristallisierte *n*-Octacosan augenscheinlich amorph und fein aus. Nach vollständiger Verdampfung des Lösemittels verblieb lediglich ein Pulver mit vereinzelten gelben klebrigen Bereichen des Inhibitors. Pulverdiffraktogramme wiesen stets die orthorhombische kristalline Phase auf (siehe dazu Kapitel 4.1.3.2).

In den Kristallisationsküvetten (ohne Rühren) zeigte sich in Lösungen mit Parachek 140 ($w = 0,5\%$) bei $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ dagegen eine feine faserartige Struktur in der erstarrten Lösung (Abbildung 4-11).



Abbildung 4-11 Kristallisationsküvette mit faserartig kristallisiertem *n*-Octacosan ($w = 4,0\%$) in *n*-Decan mit Parachek 140 ($w = 0,5\%$) bei $15\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Verdampfungskristallisation von *n*-Octacosan ($w = 4,0\%$) in *n*-Decan mit Zusatz von Parachek 140 ($w = 4,0\%$) zeigte unter dem Mikroskop fadenartige Strukturen, an denen kleinere und größere sphärische Feststoffteilchen haften (Abbildung 4-12).

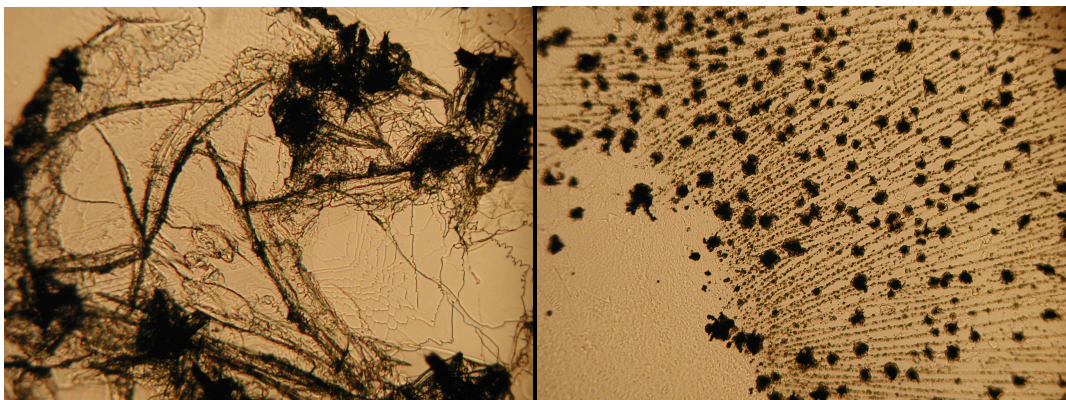


Abbildung 4-12 Mikroskopische Aufnahme nach Verdampfungskristallisation (50x Vergrößerung). Links: *n*-Octacosan ($w = 4,0\%$) grobkristallin verwachsen aus *n*-Decan; Rechts: *n*-Octacosan ($w = 4,0\%$) aus *n*-Decan mit Zusatz an Parachek 140 ($w = 4,0\%$).

Streulichtexperiment „sh043“ (Spectrex/SLS)

Die Lösungen für die Streulichtexperimente wurden analog zu den Experimenten in Kapitel 4.1.2 zusammen mit einem Zusatz an Inhibitor vorbereitet, im Versuch sh043 mit Parachek 140 ($w = 0,4\%$). Aus vorherigen Experimenten mit Parachek 140 war eine frühe Eintrübung der Lösung während der Abkühlung aufgefallen. Daher wurde eine langsame Temperaturrampe gewählt:

1. Eine Stunde bei 40 °C isotherm
2. Abkühlung mit 0,025 °C/min auf 15 °C
3. Ohne Zeitverzögerung Aufheizung auf 40 °C
4. Sechs Stunden bei 40 °C isotherm

Die Auftragung der Gesamtpartikelanzahl und Temperatur gegen die Zeit ist in Abbildung 4-13 zu sehen. Der Temperatursprung aufgrund frei werdender Kristallisationswärme markiert das Kristallisationsereignis, das auch im gleichzeitigen Abfall der Gesamtpartikelanzahl wegen der Blockade des Lasers im Diagramm zu erkennen ist.

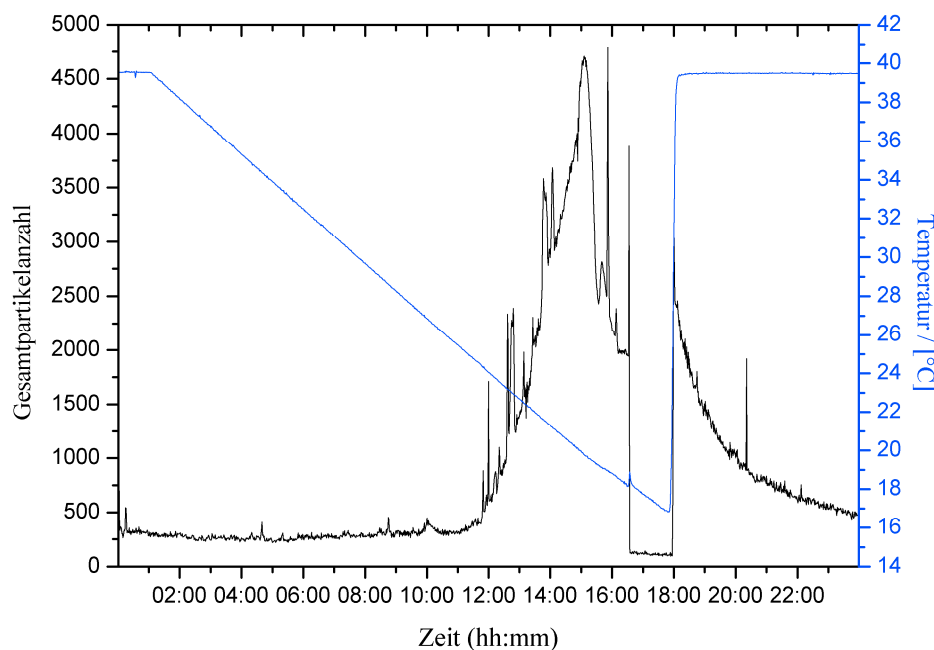


Abbildung 4-13 Temperatur und Gesamtpartikelanzahl, aufgetragen gegen die Zeit von *n*-Octacosan in *n*-Decan ($w = 4\%$) inkl. Parachek 140 ($w = 0,4\%$) (Spectrex/SLS, Messung sh043, Gesamtmessung).

Markiert durch den Temperatursprung bei 18,2 °C liegt im Vergleich zur Sättigungstemperatur der inhibitorfreien Paraffinlösung in diesem Experiment eine Unterkühlung von 5,5 °C vor. Das ist fast eine Verdreifachung der Unterkühlung von 1,9-2,0 °C aus der Messung sh033.

Der Verlauf der Gesamtpartikelanzahl ist bis etwa 27 °C relativ konstant, steigt dann langsam an bis etwa die Temperatur von 25 °C erreicht ist, um dann steil anzuwachsen bis zum Maximum bei etwa 20 °C. Dieser Anstieg der Gesamtpartikelanzahl ist in einer detaillierten Darstellung in Abbildung 4-14 hervorgehoben.

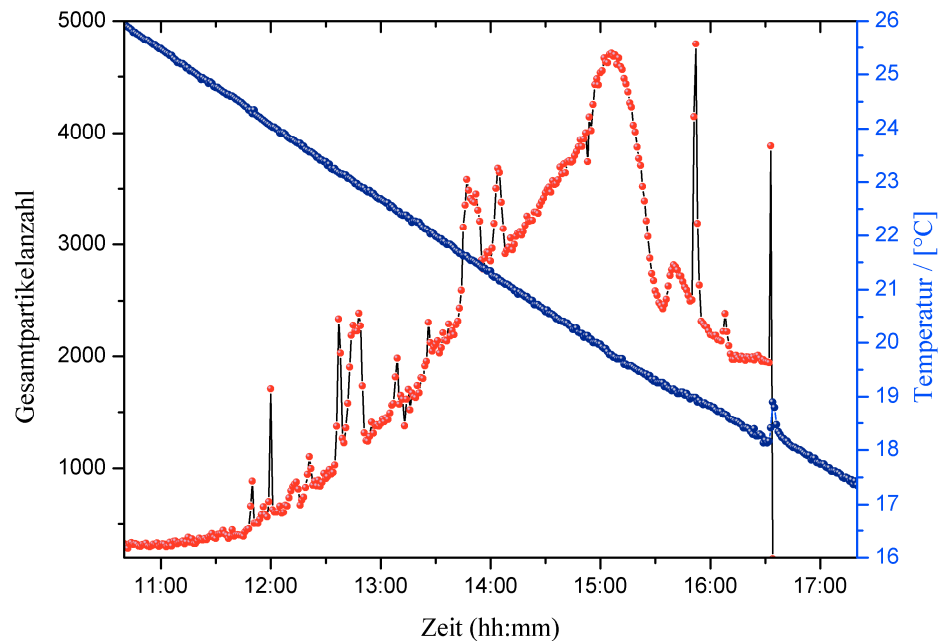


Abbildung 4-14 Temperatur und Gesamtpartikelanzahl, aufgetragen gegen die Zeit von *n*-Octacosan in *n*-Decan (w = 4%) inkl. Parachek 140 (w = 0,4%) (Spectrex/SLS, Messung sh043, Zeitindex 11:00 bis 17:00).

Betrachtet man in Abbildung 4-15 die letzten 37 Minuten vor dem eigentlichen Kristallisationsereignis, fällt besonders das entgegengesetzte Verhalten zum Versuch ohne Parachek 140 auf. Obwohl die Lösung stetig abgekühlt wird und die Übersättigung damit einhergehend steigt, nimmt die Anzahl an Kristallkeimen, wenn auch nur leicht, kontinuierlich ab.

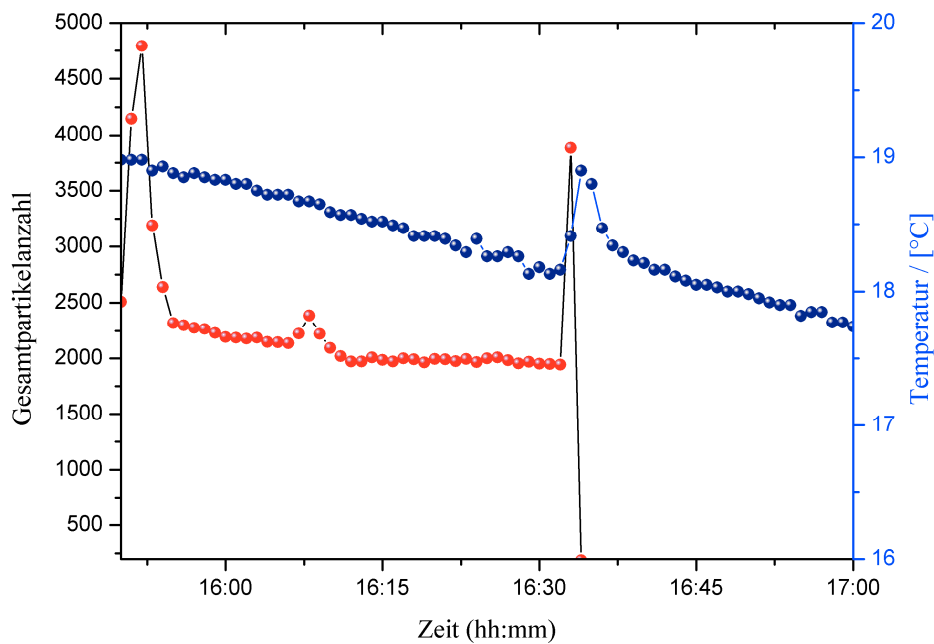


Abbildung 4-15 Temperatur und Gesamtpartikelanzahl, aufgetragen gegen die Zeit von *n*-Octacosan in *n*-Decan ($w = 4\%$) inkl. Parachek 140 ($w = 0,4\%$) (Spectrex/SLS, Messung sh043, Zeitindex 16:00 bis 17:00).

Bei Betrachtung des massiven vorgelagerten Anstiegs der Gesamtpartikelanzahl und der Fotostrecke zum Experiment (siehe Anhang 6.3), kann davon ausgegangen werden, dass die Verringerung der Anzahl aller Partikel primär durch Absorption des Lasers verursacht wird. Das letzte Bild der Fotostrecke entspricht dem Maximum in der Auftragung der Gesamtpartikelanzahl gegen die Zeit und zeigt noch nicht das Kristallisationsereignis.

Im Anhang 6.7.2 sind für einige Partikelgrößenbereiche die zugehörigen Auftragungen der Partikelanzahl gegen die Zeit für zwei Zeitintervalle im Detail dargestellt. Jeweils im Zeitintervall von 11:00 bis 17:00 Uhr ist sehr deutlich das Wachstum der einzelnen Populationen zu erkennen. Während im Größenbereich 3-4 μm die Anzahl der Partikel sinkt, wächst die Population im Größenbereich 4-5 μm . Mit weiterer Abkühlung der Lösung wachsen diese Partikel schließlich in den Größenbereich 5-6 μm hinein. Dieses Wachstumsverhalten setzt sich mit der Zeit durch alle Größenbereiche fort. Allerdings sind die Bereiche $>20 \mu\text{m}$, aufgrund des bereits angesprochenen Messfehlers, zu ignorieren.

4.1.3.2 Kristallisationen mit Parachek 160

Die Verdampfungskristallisationen von *n*-Octacosan ($w = 4,0\%$) in *n*-Decan mit Zusatz von Parachek 160 ($w = 4,0\%$) zeigten ein ähnliches Ergebnis wie bei Parachek 140. Das *n*-Octacosan kristallisiert nicht in Form von Nadeln oder Platten sondern fein pulvrig aus (siehe auch Abbildung 4-16).



Abbildung 4-16 *n*-Octacosan nach Verdampfungskristallisation bei Raumtemperatur aus *n*-Decan mit Parachek 160 ($w = 4,0\%$).

Allerdings wurde in Pulverdiffraktogrammen eine unbekannte kristalline Phase (Form B) gefunden. In Experimenten mit Parachek 160 ($w < 4,0\%$) lag die neue kristalline Phase neben der bekannten orthorhombischen Phase (Form A) von *n*-Octacosan vor. In Abbildung 4-17 sind die Pulverdiffraktogramme aus drei verschiedenen Verdampfungskristallisationsexperimenten nebeneinander dargestellt. Reines *n*-Octacosan und *n*-Octacosan mit Zusatz an Parachek 140 ($w = 4,0\%$) kristallisieren in der Form A aus. *n*-Octacosan mit Zusatz an Parachek 160 ($w = 4,0\%$) kristallisiert dagegen in der Form B.

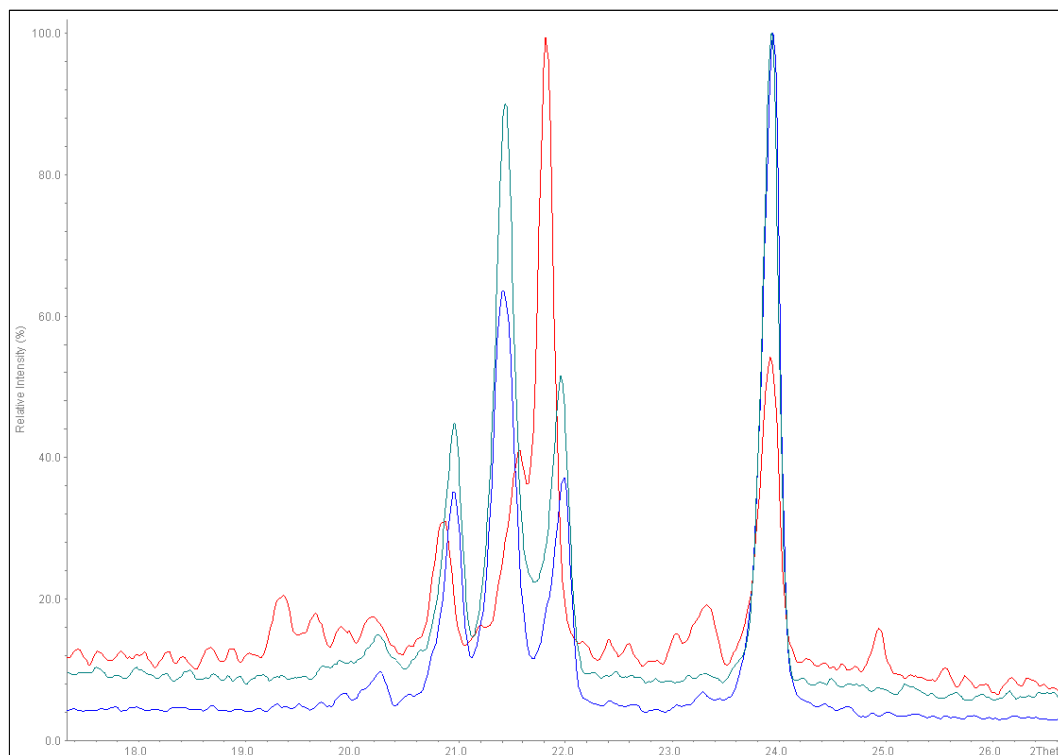


Abbildung 4-17 Pulverdiffraktogramm von *n*-Octacosan (blau), *n*-Octacosan mit Parachek 140 (cyan) und *n*-Octacosan mit Parachek 160 (rot).

Tabelle 4-1 Charakteristische Peakpositionen innerhalb einem 2θ Bereich von 18 bis $26^\circ (\pm 0,02^\circ 2\theta)$ der Form A und Form B von *n*-Octacosan.

Form A [° 2θ]	Form B [° 2θ]
	19,34
	19,65
20,95	20,85
21,42	21,56
21,97	21,81
	23,31
23,93	23,91
	24,93

In der Tabelle 4-1 sind die charakteristischen Peakpositionen innerhalb einem 2θ Bereich von 18 bis $26^\circ (\pm 0,02^\circ 2\theta)$ der beiden gefundenen Formen von *n*-Octacosan aufgeführt. Es ist bekannt, dass höhere Paraffine ab *n*-Octacosan in den Systemen monoklin, triklin und orthorhombisch kristallisieren.^[135] Die Raumgruppe und Zellparameter für das triklin und orthorhombische System für das *n*-Octacosan sind literaturbekannt.^[127;136] Im Fall des monoklinen Systems wurden die gefundenen Peakpositionen von Form B mit, aus Einkristalldaten berechneten, Bragg Reflexen von monoklinem *n*-Hexatriacontan verglichen.^[137] Form B stimmt relativ gut mit den berechneten Werten der monoklinen Phase überein. Ein wesentlicher Effekt von Parachek 160 scheint zu sein, die Bildung eines Polymorphs zu begünstigen.

Streulichtexperiment „sh026“ (Spectrex/SLS)

Die Lösungen für die Streulichtexperimente wurden analog zum Experiment sh043, allerdings mit Parachek 160 ($w = 0,4\%$) vorbereitet. Es wurde folgende Temperaturrampe programmiert:

1. Abkühlung mit $0,1^\circ\text{C}/\text{min}$ auf 15°C
2. Aufheizung mit $0,1^\circ\text{C}/\text{min}$ auf 40°C
3. Eine Stunde bei 40°C isotherm
4. Abkühlung mit $0,1^\circ\text{C}/\text{min}$ auf 15°C
5. Aufheizung mit $0,1^\circ\text{C}/\text{min}$ auf 40°C
6. Vier Stunden bei 40°C isotherm

Die Auftragung der Gesamtpartikelanzahl und Temperatur gegen die Zeit ist in Abbildung 4-18 zu sehen. Das Kristallisationsereignis im ersten Zyklus liegt gemessen am Temperatursprung bei $17,6^\circ\text{C}$ (Unterkühlung $6,1^\circ\text{C}$) und im zweiten Zyklus bei $17,4^\circ\text{C}$ (Unterkühlung $6,3^\circ\text{C}$). Bemerkenswert ist die hohe Gesamtpartikelanzahl jeweils zu Beginn des Abkühlvorgangs und der Abfall während die Übersättigung steigt.

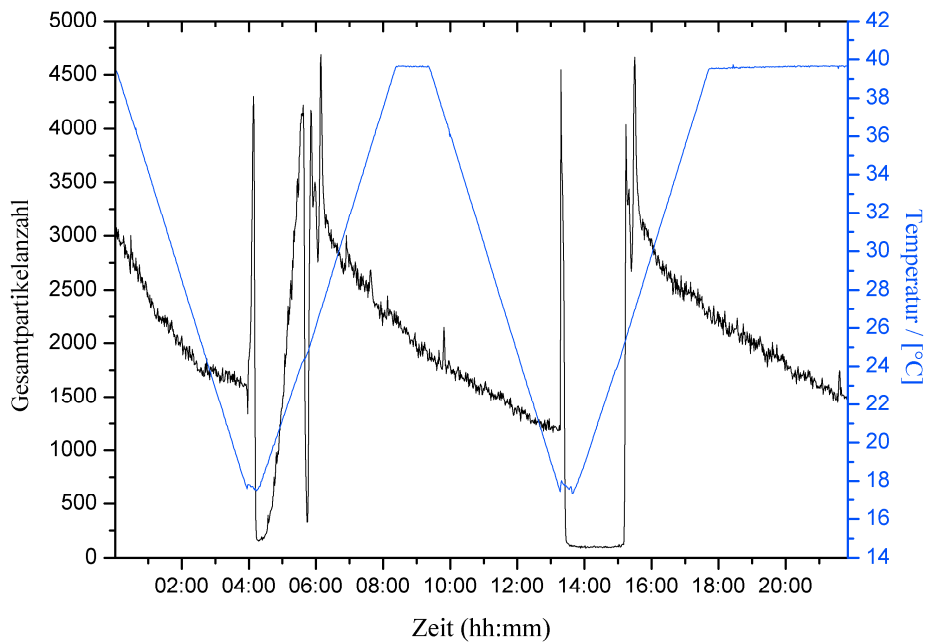


Abbildung 4-18 Temperatur und Gesamtpartikelanzahl, aufgetragen gegen die Zeit, von *n*-Octacosan in *n*-Decan ($w = 4\%$) inkl. Parachek 160 ($w = 0,4\%$) (Spectrex/SLS, Messung sh026, Gesamtmessung).

Dieses Phänomen scheint kinetischer Natur zu sein, weil der Verlauf der Kurve für die Gesamtpartikelanzahl auch in den isothermen Bereichen dem gleichen Abfall folgt. Bei genauerer Betrachtung der beiden Zyklen unmittelbar vor der vollständigen Kristallisation des *n*-Octacosans (Abbildung 4-19 und Abbildung 4-20) sinkt die Anzahl der Partikel in beiden Fällen bis zum plötzlichen Kristallisationsereignis.

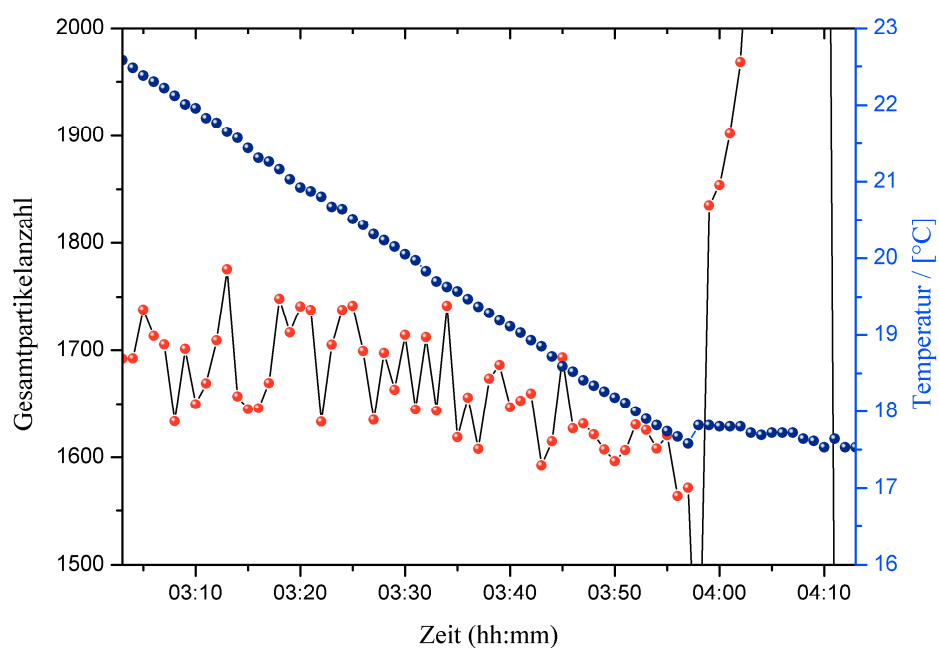


Abbildung 4-19 Temperatur und Gesamtpartikelanzahl, aufgetragen gegen die Zeit, von *n*-Octacosan in *n*-Decan ($w = 4\%$) inkl. Parachek 160 ($w = 0,4\%$) (Spectrex/SLS, Messung sh026, erster Kristallisationszyklus, Zeitindex 03:10 bis 04:10).

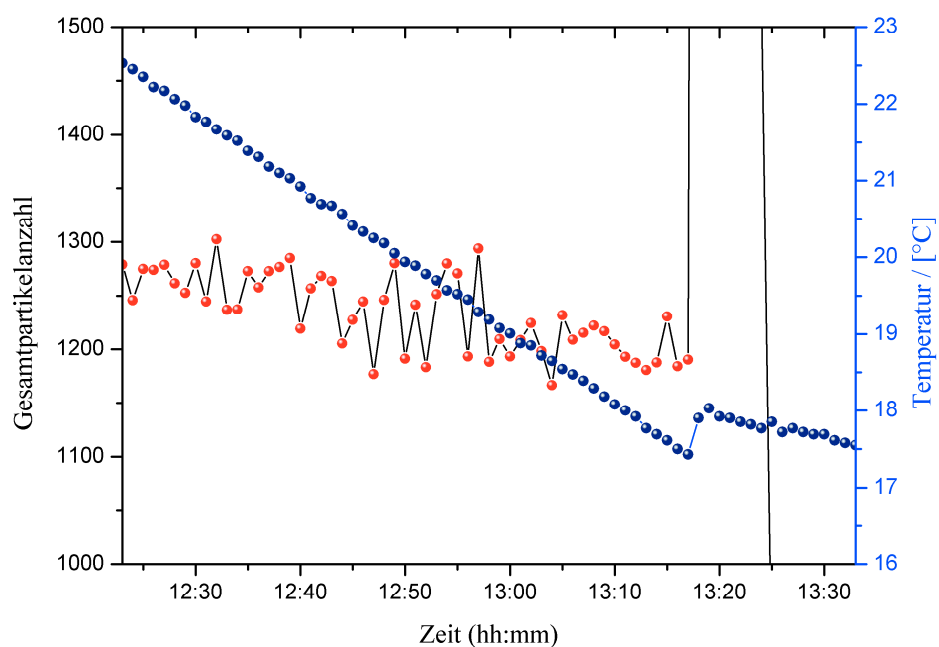


Abbildung 4-20 Temperatur und Gesamtpartikelanzahl, aufgetragen gegen die Zeit, von *n*-Octacosan in *n*-Decan ($w = 4\%$) inkl. Parachek 160 ($w = 0,4\%$) (Spectrex/SLS, Messung sh026, zweiter Kristallisationszyklus, Zeitindex 12:30 bis 13:30).

Durch gleichzeitige Auftragung der Partikelgrößen 1-2 μm (*bin* 1) bis 5-6 μm (*bin* 5) gegen die Zeit ist am Beispiel des ersten Abkühlzyklus schnell ersichtlich, dass die Partikelgrößen 4-6 μm während der Zunahme der Übersättigung schrumpfen, wodurch die kleineren Partikelgrößen zunehmend eine größere Anzahl zeigen. Vor allem im direkt benachbarten Größenbereich 3-4 μm ist eine Steigerung der Partikelanzahl zu beobachten.

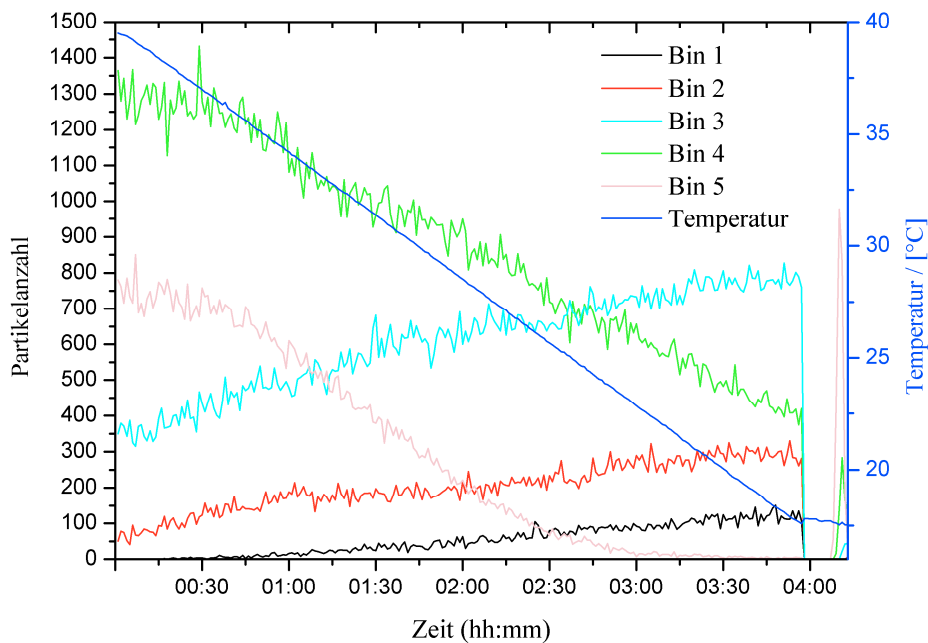


Abbildung 4-21 Temperatur und Partikelanzahl einzelner *bins*, aufgetragen gegen die Zeit von *n*-Octacosan in *n*-Decan ($w = 4\%$) inkl. Parachek 160 ($w = 0,4\%$) (Spectrex/SLS, Messung sh026, Zeitindex 00:00 bis 04:00).

Weitere Darstellungen der einzelnen Kristallisationszyklen sind im Anhang 6.7.3 vorzufinden.

4.1.4 Zusammenfassende Betrachtung

Durch die Experimente konnte gezeigt werden, dass durch Lichtstreuemethoden aussagefähige Rückschlüsse auf das Kristallisationsverhalten einer Lösung möglich sind. Informationen wie Kristallisationstemperatur, Unterkühlung, metastabile Zone, Wachstums-/Auflöseprozesse an Kristallembryos und Keimbildungsprozesse sind durch die SLS zugänglich. Durch die kontinuierliche Beobachtung *in-situ* ist eine Art Historie der Lösung und der darin enthaltenen Kristalle bekannt, aus der sich eventuell auf die Existenz verschiedener Kinetiken schließen lässt. Auch das Phänomen der unvollständigen Auflösung von Kristallembryos und der Prozeß der Agglomeration und Desagglomeration kann beobachtet und verfolgt werden. Kristallisationsexperimente, wie sie hier durchgeführt wurden, müssen oft als individuelle Ereignisse angesehen werden, weil sich die zahlreichen Einflußgrößen so schwer kontrollieren lassen. Nicht vergessen darf man außerdem die in den Kristallisationsprozess eingreifenden und nicht berücksichtigten Parameter wie zum Beispiel Totzonen in der Kristallisationszelle, in denen die Partikel eventuell sedimentieren können. Abrieb durch Scherkräfte am Rührer kann zu sekundärer Keimbildung führen. Sekundäre Keimbildung durch einen Temperaturgradienten an den Sichtfenstern ist allerdings wenig wahrscheinlich, weil die Umgebungstemperatur stets deutlich über der Sättigungstemperatur der Lösung lag. Beachten sollte man auch die Bevorzugung von Kristallisationsprozessen an Phasengrenzflächen gegenüber der homogenen Kristallisation. Da der Laser auf das Innere der Lösung fokussiert ist, können auch nur dort ablaufende Kristallisationen erfasst werden. Andererseits steigt mit Voranschreiten der Partikelkonzentration die Wahrscheinlichkeit von Mehrfachstreuung, deren Ausmaß nicht mit Bestimmtheit beschrieben werden kann. Eine Kontrolle durch bildgebende Verfahren ist hier ganz klar angezeigt.

Mit den vorgestellten Untersuchungsmethoden konnten einige Einblicke in die Funktionsweise der Inhibitoren Parachek 140 und Parachek 160 erlangt werden. Bereits durch Zugabe geringer Inhibitormengen ($w = 0,4\%$) konnte mit Parachek 140 eine Unterkühlung von $5,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ und mit Parachek 160 eine von $6,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwirkt werden, während aus der inhibitorfreien Lösung *n*-Octacosan bereits nach einer Unterkühlung von $2,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ auskristallisiert. Die Inhibitorpolymere von Parachek 140 scheinen vor

allem das Wachstum zu großen Kristallembryos zu verhindern und weniger die frühe Bildung von Kristallembryos, auch bleibt die orthorhombische kristalline Phase unverändert. Das *n*-Octacosan wächst vermutlich bevorzugt an den geeigneten Seitenketten der Polymerstränge. Dagegen beeinflusst der Inhibitor Parachek 160 offensichtlich die kristalline Genese dahingehend, dass speziell die Bildung der sonst üblichen orthorhombischen kristallinen Phase verhindert wird und stattdessen ein Polymorph von *n*-Octacosan gebildet und gleichzeitig die Kristallisationskinetik deutlich verändert wird.

4.2 Entwicklung einer Durchflusszelle für pulverdiffraktometrische Messungen in Bragg-Brentano Geometrie

Das Abscheidungsverhalten von festem n -Paraffin an der Innenwand einer Pipeline, wie in Abbildung 3-1 dargestellt, ist von zahlreichen Faktoren abhängig. Neben der Strömungsgeschwindigkeit und dem Strömungsprofil des Erdöls, sind vor allem der Temperaturgradient vertikal zur Strömungsrichtung und die Erdölzusammensetzung wichtig. Aber auch die Oberflächenbeschaffenheit der Rohrrinnenwand, auf dem sich das Paraffin abscheidet, ist von belang. So stellt sich auch die Frage, ob eine Vorzugsrichtung bei der Kristallisation an der Wand der Pipeline möglich ist.

Um dies im Labor zu simulieren wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Durchflusszelle entwickelt, mit der man *in-situ* mit einem Röntgenpulverdiffraktometer, basierend auf Bragg-Brentano Geometrie, pulverdiffraktometrische Messungen von n -Paraffinen durchführen kann. Während eine n -Paraffinlösung durch eine präzise temperierbare Kammer fließt, sollte sich festes n -Paraffin am Boden der Kammer allmählich durch Abkühlung abscheiden. Auf das abgeschiedene Material sollte ein divergent einfallendes Röntgenstrahlbündel treffen, welches von dem Material angenähert fokussiert gebeugt wird. Die Aufgabe bestand darin die Konstruktion, den Bau und die ersten Tests zu begleiten. Die Durchflusszelle war von den Maßen auf den Probenhalter des Bragg-Brentano-Diffraktometers abgestimmt. Die Temperierung musste zuverlässig steuerbar sein. Bewährt hat sich eine kombinierte Lösung aus Temperierung des Zuflusses an n -Paraffin-Lösung und eine Temperierung der Durchflußzelle. Die Durchflusszelle wurde so konstruiert, dass das Material, auf dem das n -Paraffin auskristallisieren soll, variiert werden kann. In den folgenden Abbildungen wird die Realisierung der Durchflusszelle ersichtlich:



Abbildung 4-22 Durchflusszelle für pulverdiffraktometrische Messungen in Bragg-Brentano-Geometrie. Detailansicht der offenen Rückseite. Es sind die Kühlkreislaufkanäle, die zur Kühlung der vorderseitigen Kristallisationskammer dienen, zu sehen.

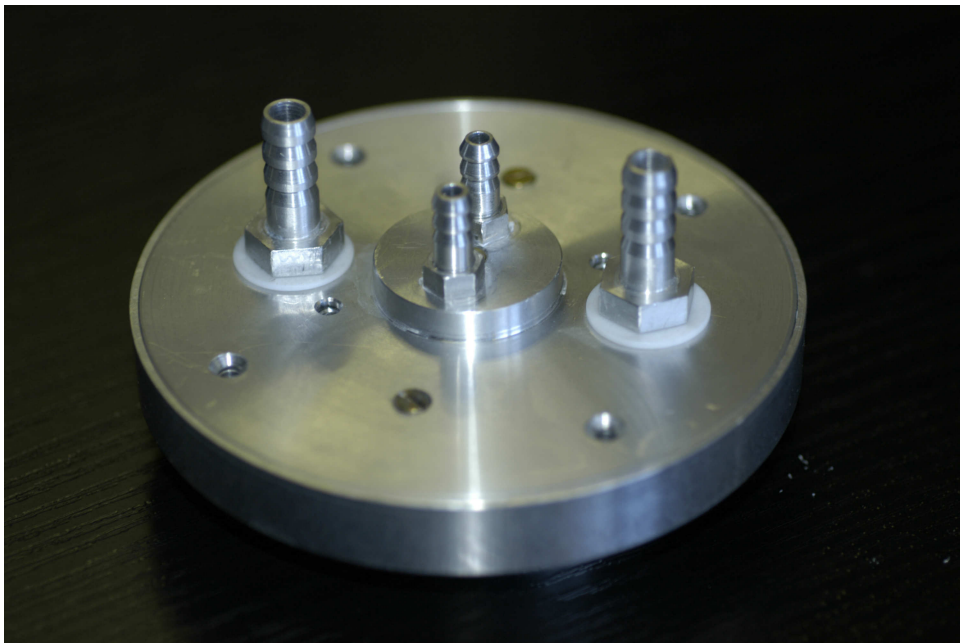


Abbildung 4-23 Durchflusszelle für pulverdiffraktometrische Messungen in Bragg-Brentano-Geometrie. Detailansicht der verschlossenen Rückseite. Es sind die Anschlüsse für die temperierte *n*-Paraffin-Lösung (innen) und die Anschlüsse für die Temperierflüssigkeit (außen) abgebildet.

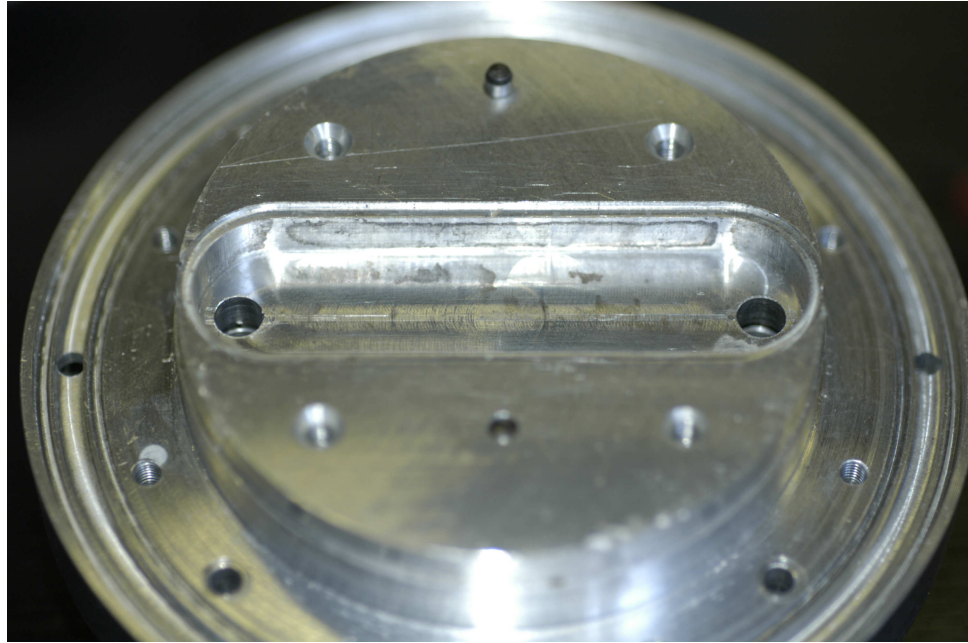


Abbildung 4-24 Durchflusszelle für pulverdiffraktometrische Messungen in Bragg-Brentano-Geometrie. Detailansicht der offenen Vorderseite. Es ist in der Mitte der Durchflußzelle eine Aussparung zu sehen, in welche die Kristallisationskammer des gewünschten Materials eingesetzt werden kann.

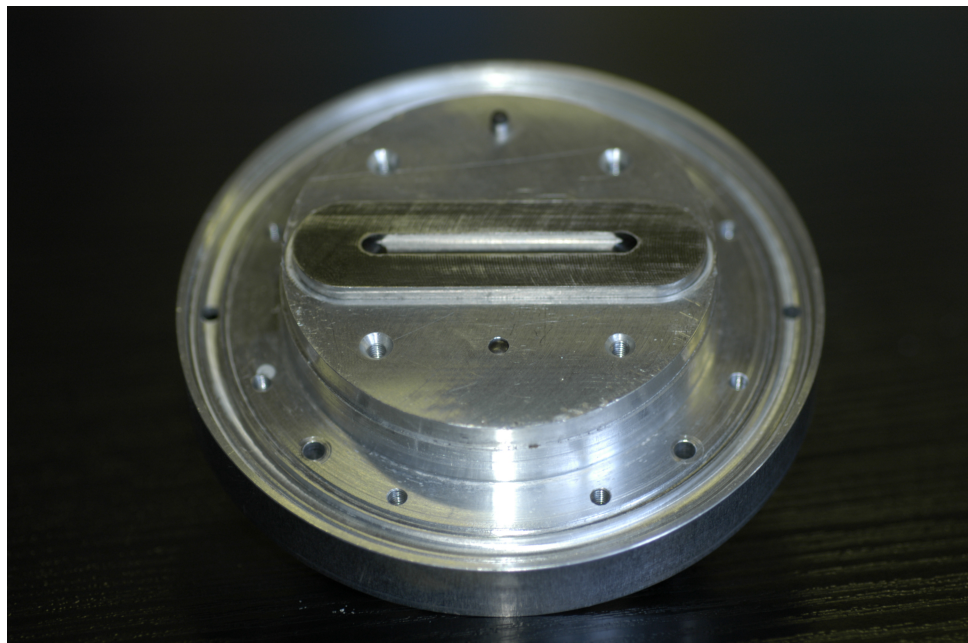


Abbildung 4-25 Durchflusszelle für pulverdiffraktometrische Messungen in Bragg-Brentano-Geometrie. Detailansicht der offenen Vorderseite. Es ist in der Mitte der Durchflußzelle eine eingesetzte Kristallisationskammer aus Stahl zu sehen. Über die Kammer ist eine Mylar-Folie gespannt

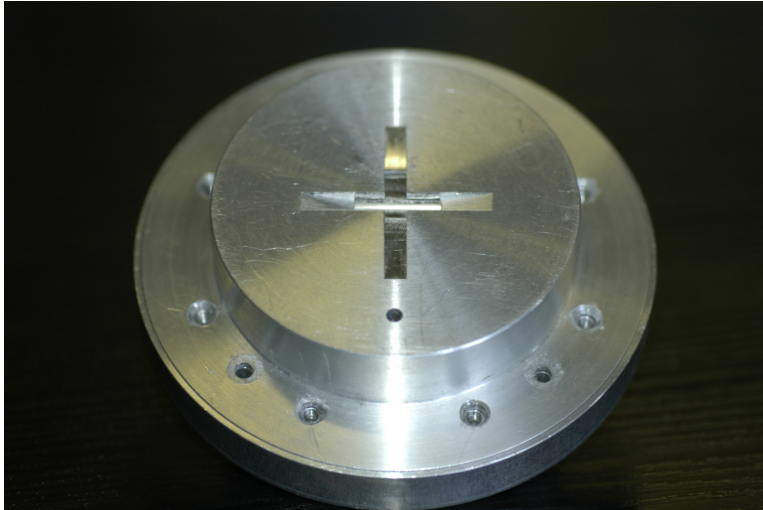


Abbildung 4-26 Durchflusszelle für pulverdiffraktometrische Messungen in Bragg-Brentano-Geometrie. Detailansicht der geschlossenen Vorderseite. Es ist in der Mitte der Durchflußzelle unter den Aussparungen für den Röntgenstrahl die eingesetzte Kristallisationskammer zu erkennen.



Abbildung 4-27 Während der Kühlkreislauf der Kristallisationszelle mit einer Temperierflüssigkeit eines Thermostaten betrieben wird, erfolgt die Temperierung der *n*-Paraffinlösung über diese größer dimensionierte Abwandlung der Kristallisationszelle aus Abbildung 4-1. Aus diesem temperierten Vorratsgefäß wird *n*-Paraffin-Lösung über identisch temperierte Schläuche abgesaugt und in die Kristallisationskammer der Durchflusszelle transportiert.

Die Durchflusszelle wurde erfolgreich getestet. Es konnten auf dem Boden der Durchflusszelle n -Paraffine, in augenscheinlich dünnen Schichten, abgeschieden und die Dicke der Schicht, durch variieren der Temperaturen und Strömungsgeschwindigkeit, kontrolliert werden. Damit das divergent einfallende Röntgenstrahlbündel von der n -Paraffin-Schicht annähernd fokussiert gebeugt wird, muss die Durchflusszelle mit hoher Genauigkeit in der Höhe nachjustierbar sein. Die Realisierung dieser finalen Problematik konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr umgesetzt werden.

4.3 Entwicklung einer Hochdruckzelle für Gashydrate für SLS Streulichtmessungen

Im Rahmen der hier vorliegenden Dissertation galt es, eine Gashydrat-Druckzelle für Streulichtexperimente mit der SLS-Methode zu entwickeln. Neben der Zielsetzung von bestmöglichen Messergebnissen sollte auch eine optimale Handhabung gewährleistet werden. Zunächst wurde eine relativ einfache Bauvariante probiert, in der nur zwei optische Fenster für den Laserstrahl des Spextrex/SLS-Geräts eingeplant wurden (siehe Abbildung 4-28).



Abbildung 4-28 Einfache Variante der Gashydrat-Druckzelle für Streulichtexperimente mit der SLS-Methode.

Der Messaufbau seitens Spextrex verlangte nach einer schlanken Bauform der Druckzelle. Allerdings ist wegen der hohen Sicherheits-Druckauslegung von 100 bar, die Wandstärke des Stahls und der Durchmesser der Glasfenster entsprechend groß ausgefallen. Der Innenraum sollte genug Volumen haben um Gashydrate überhaupt bilden zu können. Gleichzeitig darf die Größe des Innenraums nicht zu groß sein, weil in der Gehäusewand noch ein Leitungssystem integriert ist, durch das Temperierflüssigkeit eines Kryostaten gepumpt werden soll. Zusätzlich musste ein Anschluß für das Gas eingeplant werden und ein Rührer sollte für eine ausreichende

Vermengung der Lösung sorgen. In Abbildung 4-29 ist der gesamte Messaufbau für ein Streulichtexperiment mit der einfachen Bauvariante dargestellt.

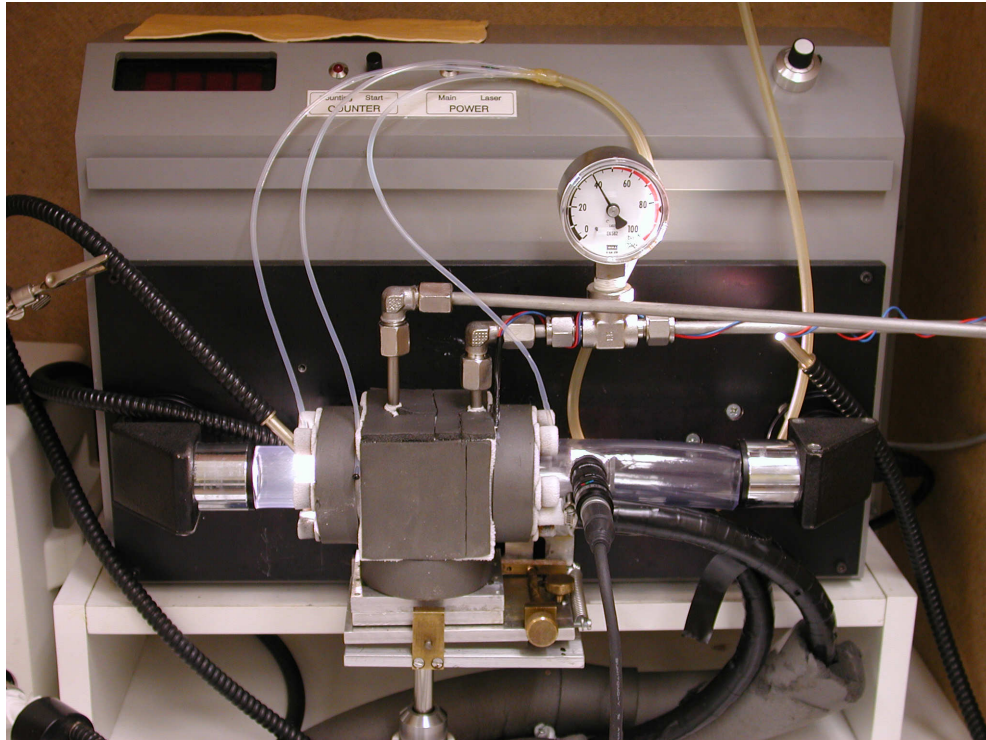


Abbildung 4-29 Einfache Variante der Gashydrat-Druckzelle für Streulichtmessungen im Strahlengang des Spectrex/SLS-Messsystems positioniert.

Die Druckzelle wird mit einem einfachen Stellschraubensystem im Strahlengang ausgerichtet. Die Linsen von Spectrex und die Glasfenster der Druckzelle sollten parallel zueinander angeordnet sein. Durch eine relativ hohe Luftfeuchtigkeit beschlugen beim Abkühlen sehr schnell die Scheiben. Die auf den Fenstern gebildeten Wassertropfen machten eine Messung unmöglich. Daher wurden die Fenster der Gashydratzelle trockener Pressluft angeblasen, wodurch ein Beschlagen der Fenster vermieden werden konnte.

Es zeigte sich in den Versuchen, dass ein drittes Fenster zur augenscheinlichen Kontrolle der Vorgänge in der Gashydrat-Druckzelle sehr wichtig ist. Schließlich ergaben die Tests, dass der sensitive Messbereich zum Teil gar nicht in der Lösung lag, sondern im Fenster. Die Glasstärke von 2 cm war in der vorliegenden Bauform zuviel und ließ sich konstruktionsbedingt nicht durch härteres, aber dünneres, Material ersetzen.

Daher wurde eine neue Anfertigung der Gashydrat-Druckzelle vorgenommen, mit drei Sichtfenstern, die maximal eine Dicke von jeweils 10 mm aufweisen durften. Zusätzlich wurden Optimierungen berücksichtigt, wie Temperaturfühler im Innenraum, leichtere Demontagemöglichkeit, z.B. für Reinigungszwecke des Innenraums, einfachere Justage, stärkere Kühlung, Aluminium als Baumaterial, feste Pressluftzuleitungen auf die Fenster. Das Resultat ist in Abbildung 4-30 dargestellt.

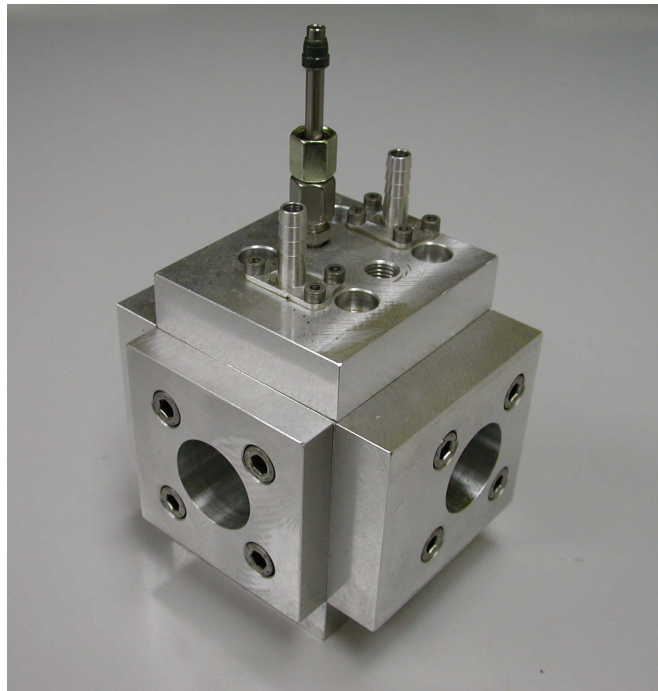


Abbildung 4-30 Neuentwickelte verbesserte Gashydratdruckzelle für Streulichtmessungen mit der SLS-Methode.

Leider erfolgte die Fertigstellung der verbesserten Gashydrat-Druckzelle zu spät und konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr ausführlich in Streulichtexperimenten getestet werden.

4.4 Crosslinker

4.4.1 Auf der Suche nach einer Struktur

Wie in Kapitel 3.2 bereits erläutert, ist die zentrale Aufgabe eines *hydraulic fracturing fluids* während des *hydraulic fracturing* das *proppant* durch das Bohrloch in die gebildeten Risse zu transportieren. Die dazu notwendige Fluidität, Elastizität und Stabilität des Fluids gewährleistet das durch *crosslinking* vernetzte Polymer. Der in der Praxis üblicherweise genutzte *crosslinker* basiert auf Komplexverbindungen von Bor oder auf metallorganischen Komplexverbindungen mit Aluminium, Antimon, Titan oder Zirkonium als Zentralatom. Auf Bor und Zirkonium basierende *crosslinker* finden heutzutage am häufigsten Verwendung. Während relativ viel über die Chemie des *crosslinking* auf Basis des Bors bekannt ist, existiert im Fall des Zirkoniums weitgehend Aufklärungsbedarf.^[117;138;139] Der Schlüssel zum Verständnis des *crosslinking* ist die Identifizierung der Struktur der aktiven Spezies im *fracturing fluid* und die Charakterisierung der Wechselwirkungsvorgänge mit dem Polymer des *fracturing fluids*. Durch Kenntnis von Struktur und Wirkungsweise ist man einen Schritt weiter auf der Suche nach Möglichkeiten, gezielt in das *hydraulic fracturing* einzugreifen und die Leistungsfähigkeit, Kinetik und Beladung durch das *proppant* besser zu kontrollieren und den spezifischen Bohrlochbedingungen anzupassen.

4.4.2 Crosslinker & Crosslinked Gel

Die erste kommerzielle Anwendung des *frac*-Verfahrens wurde 1949 von Halliburton durchgeführt. Bereits 1968 wurden zur Erweiterung des Anwendungsbereichs die ersten *crosslinker* zur Vernetzung von linearen Polymeren entwickelt, weil mit steigender Temperatur vor allem auf Guar basierende, *frac*-Gele dazu tendieren auszudünnen, wodurch das *proppant* vorzeitig sedimentiert.^[140;141] Mit zunehmender Bohrtiefe steigt die Temperatur ($\sim 3\text{ °C} / 100\text{Meter}$) und die damit

einhergehenden chemischen und technischen Anforderungen an das *fracturing fluid*. Bis heute wurden die *crosslinker* kontinuierlich technisch weiterentwickelt, allerdings nach dem, in der Ölindustrie oft angewandten, *try and error* Prinzip. Die *crosslinker*-Formulierungen von Halliburton wie zum Beispiel DeltaFrac™, Hybor™ und SilverStim LT™ basieren auf Bor, SeaQuest™ basiert in der Regel auf Titan und Sirocco™, DeapQuest™, Pur-Gel III™ und pHaserFrac™ basieren dagegen auf Zirkonium.^[119] Die Wahl des Polymers richtet sich, wie auch beim *crosslinker*, in erster Linie nach den benötigten Eigenschaften, die das *fracturing fluid* besitzen soll. Die auf Wasser basierenden *fracturing fluids* beinhalten lineare Polymere wie Guar, Hydroxypropylguar (HPG), Hydroxyethylcellulose (HEC) oder Carboxymethylhydroxypropylguar (CMHPG). Guar[†] ist ein kolloides, grauweißes Pulver, welches aus dem Samen der indischen Baumgattung *Cyamopsis Tetragonolobus* gewonnen wird. Der lösliche Teil des Guarmehls (Guaran: 65% Mannose, 35% Galactose) ist ein Polysaccharid aus β -(1,4)-glycosidisch verknüpften *d*-Mannopyranose-Einheiten (I) mit α -(1,6)-verknüpfter *d*-Galactopyranose (II) in der Seitenkette, und zwar je eine *d*-Galactose-Einheit auf 2 Mannose-Einheiten. Die relative Molekülmasse beträgt in etwa 220000 und der Feuchtegrad beträgt 10–12% bei einem Proteingehalt von 5–7%. CMHPG (siehe Abbildung 4-31) ist ein Derivat des Guaran, das zweifach verethert wurde, HPG ist dagegen nur einfach verethert. Guarethere wie CMHPG haben gegenüber dem nicht modifizierten Guaran den Vorteil, sich schneller zu lösen, besitzen eine verbesserte Salzverträglichkeit und im vernetzten Zustand eine bessere Temperaturstabilität.^[118;142]

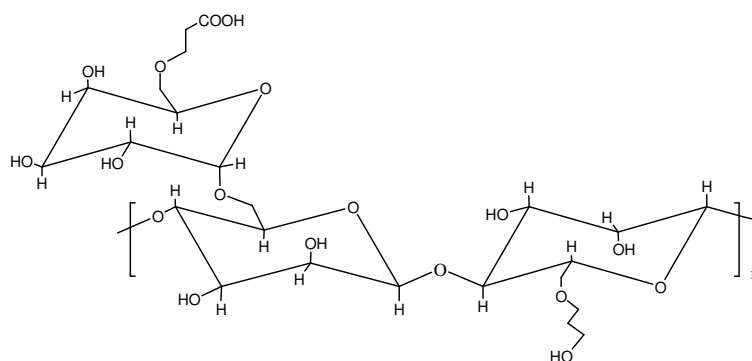


Abbildung 4-31 Carboxymethylhydroxypropylguar (CMHPG)

[†] Weitere Namen: Guaran, Guargummi, Guarkernmehl, E412.^[31]

Weil Celluloseether, wie HEC, nur bis 150 °C anwendbar sind, aber immer mehr tiefliegende Lagerstätten erschlossen werden und bei Bohrtiefen von 5000 m bis 8000 m bereits Temperaturen um 250 °C zu erwarten sind, kommen sie immer seltener zum Einsatz. Früher ebenfalls häufig verwendete Gelbildner basierten auf Polyacrylamid^[115], dessen Einsatz jedoch noch weiter eingeschränkt ist, da bereits ab einer Temperatur von 75 °C die Acrylamidgruppen hydrolysieren.^[113;114] Bei niedrigen Temperaturen wurde beim Guar früher Borax als *crosslinker* verwendet, jedoch kontrahieren (Synärese) derart vernetzte *hydraulic fracturing fluids* bei Anwesenheit von Elektrolyten sehr schnell zu Festkörpern, die sich dann nur noch ab 60 °C mit geeigneten oxidativen und sauren *breaker*-Systemen abbauen lassen.^[143]

In Tabelle 4-2 ist eine Auswahl an kommerziellen *hydraulic fracturing fluids* der Firma Halliburton zu finden, inklusive der enthaltenen *crosslinker* und der Angabe der maximalen Lagerstättentemperatur bei der das *fluid* anwendbar ist.^[119]

Tabelle 4-2 Übersicht der auf Wasser basierenden *hydraulic fracturing fluids* / *crosslinker* Systemen von Halliburton, sortiert nach maximaler Lagerstätten-Temperatur.

<i>Fracturing Fluid</i>	<i>Polymer</i>	<i>Crosslinker</i>	max. Lagerstätten-Temperatur
Sirocco™	CMHPG	Zr	204 °C
DeepQuest™	HPG/CMHPG	B, Zr	163 °C
Hybor™	G, HPG	B	160 °C
SeaQuest™	HPG	B/Ti	149 °C
Pur-Gel III™	CMHPG	Zr	135 °C
pHaserFrac™	CMHPG	Zr	135 °C
DeltaFrac™	G, HPG	B	93 °C
SilverStim LT™	G	B	82 °C

Die Verwendung von Zirkoniumlactat als *crosslinker* in Halliburton's Cl-23 hat neben den technischen und chemischen Vorzügen beim Vernetzen mit dem Polymer den Vorteil nicht toxisch, relativ temperaturstabil, unbedenklich für Grundwasser-

vorkommen und kostengünstig in der Herstellung zu sein.^[144] Die kommerzielle Produktbezeichnung von Halliburton's Cl-23 ist Pur-Gel III™.

4.4.3 Fragestellungen zum *crosslinker* Cl-23

Halliburton besitzt keine genaue Kenntnis über die in Cl-23 vorliegende Zirkoniumlactat-Spezies. In ihren Produkt-Datenblättern stehen lediglich die Inhaltsstoffangaben: Zirkoniumkomplex, Ammoniumacetat und Ammoniak; oder in einer zweiten Charge: Zirkoniumkomplex und Ammoniumchlorid (siehe jeweils Anhang 6.1). Aufgrund des großen Wassergehalts konnten durch analytische Methoden wie zum Beispiel ¹H-NMR- und IR-Spektroskopie keine weitergehenden Informationen über die Zirkoniumlactat-Spezies erhalten werden. Auf der Suche nach einer Zirkoniumlactatstruktur wurden Bemühungen zur Kristallisation unternommen, die im Kapitel 4.4.6 erörtert werden.

4.4.4 Vernetzungsexperimente mit Cl-23 als *crosslinker*

Um einen phänomenologischen Eindruck zum *crosslinking* zu erhalten, wurden Vernetzungsexperimente von Guar und CMHPG mit und ohne Cl-23 durchgeführt. Es wurden dazu wässrige Polymerlösungen (w = 0,5%) angesetzt und für den späteren Einsatz mit Cl-23 auf einen pH-Wert von 6 mit Essigsäure eingestellt. Bei der Verwendung von Cl-23 wurden 10 mL der Polymerlösung jeweils 0,08 mL *crosslinker* zugesetzt und 5 Minuten temperiert (siehe dazu Tabelle 4-3).

Tabelle 4-3 Beobachtungsübersicht *crosslinking* von Guar und CMHPG mit Cl-23.

Polymer-Typ	Crosslinker	Temperatur	Charakteristik
Guar	-	25 °C	farblos, leicht viskos
Guar	Cl-23	25 °C	farblos, viskos
Guar	Cl-23	55 °C	farblos, stärker viskos
CMHPG	-	25 °C	farblos, leicht viskos
CMHPG	Cl-23	25 °C	farblos, gelartig
CMHPG	Cl-23	55 °C	farblos, Gel

Cl-23 vernetzt Guar zu einer viskosen Lösung und das funktionalisierte CMHPG wirksamer zu einem elastischen Gel. Dieses haftet nur mäßig an der Gefäßwandung und verhält sich dadurch relativ mobil wenn das Gefäß geschwenkt wird (siehe Abbildung 4-32).



Abbildung 4-32 CMHPG mit Cl-23 vernetzt zu einem farblosen, elastischem Gel (Herstellung bei pH=6 und 55 °C).

Offensichtlich verbessern die Carboxymethyl- und Hydroxypropyl-Gruppen des funktionalisierten Guars die Vernetzung mit dem *crosslinker* Cl-23.

Im Rahmen einer anknüpfenden Experimentserie wurden mit Cl23 weitergehende Kristallisationsversuche in Anwesenheit von Guarmonomeren Methyl- β -D-galactopyranoside (Sigma (99 %)) und Methyl- α -D-mannopyranoside (Sigma (99 %)), sowie den Mono- und Disacchariden D-Fructose (Fluka (99 %)), D-Ribose (Fluka (99.8 %)), D-Cellobiose (Acros (98 %)) und D-Sucrose (Acros (>99 %)) durchgeführt. Die Intention dieser umfangreichen Experimentserie lag darin nach einer möglichen Reaktion oder Kokristallisation zwischen der in Cl-23 vorherrschenden Zirkoniumlactat-Spezies und einem der genannten Saccharide zu suchen. Hierbei wurden anstelle des polymeren Guars als Modellsubstanzen die Monomere und Zuckerverwandte verwendet. Leider führte mit Cl-23 keines der zahlreichen Experimente zu einem neuen kristallinen Produkt.

4.4.5 CSD-Recherche

Die CSD ist eine strukturelle Datenbank mit über 500.000 Einträgen.^[145]

Außer nach bereits in der Literatur bekannten Zirkoniumkomplexen kann in ihr auch nach ähnlichen Verbindungen gesucht werden, deren gemeinsame Strukturelemente später Rückschlüsse auf die Struktur noch unbekannter Verbindungen erlauben.

Bei der CSD-Recherche (V.5.30, 2009) wurden insgesamt 44 Strukturen gefunden, in denen Lactat als Ligand an das Zentralatom koordiniert ist. Von diesen sind 34 Strukturen mit zusätzlichen chemisch unterschiedlichen Liganden für die weitere Diskussion im Rahmen dieser Arbeit nicht relevant. Die verbleibenden neun Strukturen sind in Tabelle 4-4 aufgeführt.

Tabelle 4-4 Bekannte Strukturen von Lactat- und Lactat/Aqua-Komplexen.

RefCode	Zentralatom	KOZ	Polyeder	Ligand Lactat	Ligand Aqua	Lit.
ALACUH	Cu	6	Oktaeder	2,5	1	[146]
BEGCAR	Mn	6	Oktaeder	2	2	[147]
IFATIS	Co	6	Oktaeder	2	2	[148]
KOPWAN	Bi	8	a)	3	2	[149]
LOXXUR	Ni	6	Oktaeder	2	2	[150]
PEYYUN10	Fe	6	Oktaeder	2	2	
UFOHAY	Mn	6	Oktaeder	2	2	[151]
VEPOV	Al	6	Oktaeder	3	0	[152]
ZNLACM	Zn	6	Oktaeder	2	2	[153]

a) Verzerrt quadratisch antiprismatisch

Unter den gefundenen Strukturen befindet sich keine, in der Zr als Zentralatom vorliegt. Mit der Ausnahme von Al und Bi liegen alle Zentralatome zweifach positiv geladen vor. Der Ladungsausgleich am Komplex erfolgt durch zwei einfach negativ geladene Lactat-Liganden. Die zweizählige Koordination des Lactats an das

Zentralatom erfolgt stets über ein Sauerstoffatom der anionischen Carboxygruppe und über das Sauerstoffatom der α -Hydroxygruppe. Die Koordinationszahl beträgt immer 6. Die freien Koordinationspositionen werden durch zwei Aqua-Liganden ausgefüllt. Eine Ausnahme findet sich in ALACUH, in der die sechste Position durch das noch freie Carboxylatsauerstoffatom eines benachbarten Lactatkomplexes lose koordiniert wird.

In der Ausnahmestruktur KOPWAN sind aufgrund der dreifach positiven Ladung des Bi drei Lactatliganden zum Ladungsausgleich erforderlich. Zwei zusätzliche Aqualiganden sind wegen des, im Vergleich zu den anderen Zentralatomen, relativ großen Ionenradius notwendig und führen zur Koordinationszahl acht. Der resultierende Koordinationspolyeder ist verzerrt quadratisch antiprismatisch.

Einzig und alleine bei VEPOV tritt Lactat als einziger Ligandentyp auf (siehe Abbildung 4-33). Drei Lactatliganden gleichen die dreifach positive Ladung am Al aus und koordinieren es oktaedrisch.

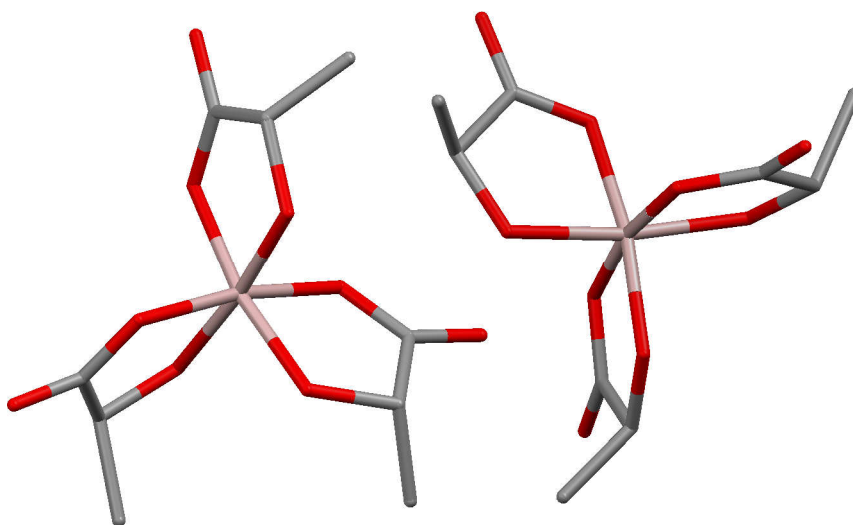


Abbildung 4-33 Struktur des Al-Lactat Komplexes (VEPOV). Dargestellt sind beide Moleküle in der asymmetrischen Einheit ($Z'=2$).

4.4.6 Kristallisationsexperimente mit Cl-23

Wie bereits in Kapitel 4.4.2 beschrieben, ist die Zirconiumlactat-Spezies in Cl-23 unbekannt. Im Rahmen der ersten Kristallisationsreihen wurde versucht aus dem technischen *crosslinker* Cl-23 kristallines Material zu gewinnen. Hierzu wurden Methoden des Polymorphiescreenings pharmazeutischer Wirkstoffe angewandt.^[154] Eine Übersicht der Experimente ist in der Tabelle 4-5 aufgeführt.

Tabelle 4-5 Übersicht der Kristallisationsexperimente mit Cl-23.

Anzahl	Experiment
6	Verdampfungskristallisation mit Cl-23, bei verschiedenen Temperaturen (RT, 40 °C, 60 °C)
30	Extraktion von Cl-23 mit anschließender Verdampfungskristallisation, mit gängigen Lösemitteln ^a , bei verschiedenen Temperaturen (RT, 40 °C, 60 °C)
31	Verdampfungskristallisation von gefriergetrocknetem Cl-23, mit gängigen Lösemitteln ^a
17	Verdampfungskristallisation von gefriergetrocknetem Cl-23, mit gängigen Lösemittelgemischen
10	Diffusionskontrollierte Kristallisation aus gefriergetrocknetem Cl-23 erneut gelöst in Wasser, überschichtet mit gängigen Lösemitteln ^a .
16	Weitere Kristallisationsmethoden von gefriergetrocknetem Cl-23

a: Hexan, Isopropanol, Aceton, Ethanol, Wasser, Ethylacetat, Methylenchlorid, Chloroform, Acetonitril, Benzol, Toluol, Nitroethan, Cyclohexan, Tetrahydrofuran, tert-Methylbutylether, Petrolether, Dioxan.

Das Ausgangsmaterial wurde dabei in drei verschiedenen Präparationsformen eingesetzt: unveränderte Lösung (flüssig), nach Extraktion (flüssig) und nach Kältedestillation (fest). Üblicherweise wurde die Verdampfungskristallisation, teilweise bei unterschiedlichen Temperaturen, eingesetzt. Außerdem wurden diffusions-kontrollierte Kristallisationen teilweise unter Verwendung von

Impfmaterialien und weitere spezielle Kristallisierungsmethoden angewandt. In allen Fällen konnte kein Zirkoniumlactat kristallisiert werden. Typischerweise waren die Produkte der Kristallisationsexperimente röntgenamorph. In den Fällen, in denen eine kristalline Phase gefunden wurde (~10%), konnte diese durch Pulverdiffraktometrie (in der Regel Folie, in Transmission, siehe Abschnitt Pulverdiffraktometrie in Kapitel 4.1.1) stets als Ammoniumchlorid identifiziert werden.

4.4.7 Kristallisationsversuche von Zirkoniumlactat

Es nicht auszuschließen, dass in dem verdünnten technischen Produkt Cl-23, neben den bereits in Kapitel 4.4.3 aufgeführten Bestandteilen, weitere nicht näher bekannte Additive in Spuren enthalten sind, die eine Kristallisation verhindern. Für eine Charakterisierung scheint daher die reine Form des Zirkoniumlactatkomplexes unabdingbar.

Aufgrund der Tatsache, dass Zirkoniumlactat käuflich nicht erwerblich ist, wurde nach Synthesevorschriften auf Basis der Arbeiten von *Barbiéri et. al.*^[155], *Larsen et. al.*^[156] und *Demkowicz*^[157] versucht Zirkoniumlactate für weitere Kristallisationsexperimente herzustellen. Ausgehend von Zirkonylchlorid-Octahydrat $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ und L-(+)-Milchsäure wurden verschiedene Synthesen mit Variationen des molaren Ligand/Zentralatom-Verhältnisses (30:1; 20:1; 10:1; 5:1; 4:1; 3:1; 2:1; 1:1) und der Temperatur (80 °C; 50 °C; 20 °C) durchgeführt. In der Syntheserieihe bei 50 °C wurde außerdem 3M HCl zum Reaktionsgemisch hinzugefügt.

In den Versuchen wurde das Zirkonylchlorid-Octahydrat als Lösung von Fluka (44.27 % Wasseranteil) vorgelegt, bei entsprechender Versuchstemperatur die L-(+)-Milchsäure (85-90% in Wasser) langsam zugetropft und die Lösung über drei Tage isotherm rührend stehen gelassen. Bei allen Synthesen ist innerhalb von drei Tagen in der Lösung ein weißer Feststoff entstanden. Durch wiederholte Zentrifugation und Waschen mit Aceton wurde die Lösung vom Feststoff getrennt und anschließend im Exsikkator getrocknet. Die anfallenden Lösungen wurden jeweils für weitere Experimente aufbewahrt, was sich später als zweckdienlich herausstellte (s.u.).

Die Kristallisationsexperimente mit den hergestellten Zirkoniumlactaten waren unabhängig von den gewählten Synthesebedingungen nicht erfolgreich. Bei dem Ligand/Zentralatom-Verhältniss 1:1 kristallisierte aus der Aceton-Waschlösung ein schwach rosafarbenes Material aus, welches mittels Pulverdiffraktometrie als nicht umgesetztes Zirconylchlorid-Octahydrat (Struktur siehe Abbildung 4-42) identifiziert werden konnte. In allen anderen Fällen war der Rückstand glasartig, farblos trüb und röntgenamorph und in allen gängigen organischen Lösemitteln unlöslich.

4.4.8 Tetrakis(*l*-lactato)-Zirkonium(IV)

In dem einzig erfolgreichen Experiment wurde von einer hergestellten 1M Zirconylchlorid-Octahydrat-Lösung 10 mL (0,01 mol) mit 30 mL 3M Salzsäure versetzt, anschließend langsam 20 mL frisch zubereitete 5M *L*-Milchsäure hinzugegeben und mit 40 mL destilliertes Wasser verdünnt. Bereits während der Zugabe der *L*-Milchsäure bildete sich ein farbloser Niederschlag. Die resultierende Suspension wurde unter Rühren bei 50 °C für 48 Stunden stehen gelassen und eingengt. Die Mengen entsprechen einem molaren Ligand/Zentralatom-Verhältniss von 10:1. Die Suspension wurde zentrifugiert und aus der Lösung bildeten sich innerhalb zwei Wochen unter Verdampfung des Lösemittels bis auf ¼ des ursprünglichen Volumens bei Raumtemperatur kleine farblose Kristalle. Unter dem Mikroskop konnten, neben verwachsenen Exemplaren, einzelne Kristalle mit rhomboedrischer Form separiert und durch Einkristallstrukturanalyse als Tetrakis(*l*-lactato)-Zirkonium(IV) charakterisiert werden (siehe Abbildung 4-34).

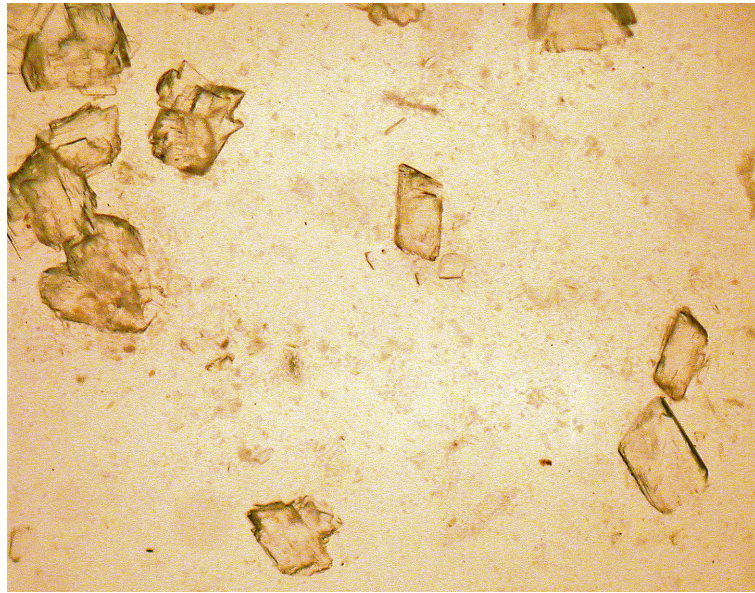


Abbildung 4-34 Mikroskopische Aufnahme rhomboedrischer und verwachsener Kristalle von Tetrakis(*l*-lactato)-Zirkonium(IV).

Die Daten und Parameter zur Einkristallstrukturanalyse sind in Tabelle 4-6 und Tabelle 4-7 aufgeführt, siehe auch für Gerätespezifikationen in Kapitel 4.1.1.

Tabelle 4-6 Daten zur Strukturbestimmung von Tetrakis(*l*-lactato)-Zirkonium(IV).

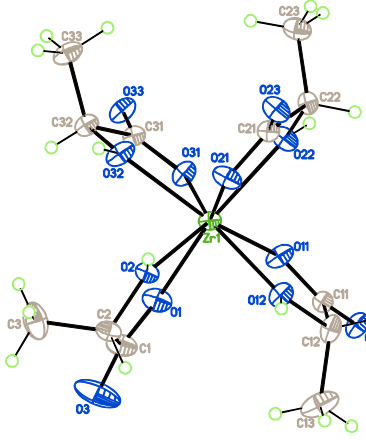
Name: Tetrakis(<i>l</i> -lactato)-Zirkonium(IV) Formel: C ₁₂ H ₂₀ O ₁₂ Zr Code: sven_new_0m Kristall: farblos, klar, rhomboedrisch Größe [mm]: 0.08x0.21x0.28			
Messung	Zelldaten		
Messstrategie APEXII/Cosmo	Raumgruppe:	<i>P</i> 2 ₁	<i>a</i> [Å] 5.7220(2)
	Z:	2	<i>b</i> [Å] 16.0995(6)
	Volumen [Å ³]:	845.79(5)	<i>c</i> [Å] 9.5556(3)
Messtemperatur [K]: 203(2)	Reflexe (Zelle):	4621	α [°] 90
θ (Messung) [°] 2.22–36.25	θ (Zelle) [°]:	2.41–33.75	β [°] 106.091(2)
Vollständigkeit [%]: 94.7	Dichte [gcm ⁻³]:	1.757	γ [°] 90
Datenreduktion	Verfeinerung		
μ [cm ⁻¹]: 0.712	Daten/ Restraints/ Parameter	6638/ 1/ 226	
Abs-Korrektur: empirisch	Goodness-of-fit:	1.079	
<i>R</i> _{merge} (vor/nach): 0.056 / 0.031	Gewichtung:	0.0230	/ 0.1363
Transmission: 0.73/0.96	<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (beob):	0.0247	/ 0.0511
Reflexe: 49659	<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (alle):	0.0289	/ 0.0524
Unabhängige: 7229	Flackparameter:	-0.035(17)	
<i>R</i> _{int} : 0.0277	<i>e</i> _{min/max} [eÅ ⁻³]:	-0.437	/ 0.450
Die Wasserstoffatome des Lactats wurden in idealisierter Geometrie reitend mit 1.5fachem isotropen Versetzungsparametern <i>U</i> _{ij} des entsprechenden Kohlenstoffatoms verfeinert. Die Hydroxylwasserstoffatome wurden aus der Fourierkarte lokalisiert und ebenfalls reitend in normalisierter Entfernung mit 1.5fachem isotropen Versetzungsparametern <i>U</i> _{ij} des entsprechenden Sauerstoffatoms verfeinert.			

Tabelle 4-7 Fraktionale Atomkoordinaten und äquivalente, isotrope Versetzungsparameter [\AA^2] für Tetrakis(*l*-lactato)-Zirkonium(IV).

Atom	x	y	z	U(eq)
Zr1	0.854874(17)	0.359609(9)	0.814769(12)	0.02312(3)
C1	0.8748(3)	0.20675(13)	1.0089(2)	0.0414(4)
O1	0.9899(2)	0.25379(8)	0.93997(14)	0.0391(3)
C2	0.6035(3)	0.22291(10)	0.97270(17)	0.0312(3)
H2	0.5619	0.2363	1.0607	0.037
O2	0.56268(17)	0.29434(7)	0.87997(11)	0.0267(2)
H2A	0.4200	0.3147	0.8541	0.032
O3	0.9671(3)	0.15119(14)	1.0907(2)	0.0815(7)
C3	0.4572(4)	0.14930(13)	0.9005(3)	0.0587(6)
H3A	0.2868	0.1616	0.8793	0.088
H3B	0.4964	0.1358	0.8118	0.088
H3C	0.4955	0.1030	0.9661	0.088
C11	1.2745(2)	0.43255(9)	1.05972(15)	0.0240(2)
O11	1.21462(18)	0.39901(8)	0.93487(12)	0.0346(2)
C12	1.0673(2)	0.45527(10)	1.12290(19)	0.0332(3)
H12	1.0602	0.5144	1.1338	0.040
O12	0.85033(17)	0.42611(7)	1.01923(12)	0.0305(2)
H12A	0.7252	0.4350	1.0485	0.037
O13	1.48722(18)	0.44613(7)	1.13069(12)	0.0315(2)
C13	1.0972(3)	0.4142(2)	1.2709(2)	0.0616(7)
H13A	0.9644	0.4290	1.3091	0.092
H13B	1.0995	0.3550	1.2584	0.092
H13C	1.2475	0.4317	1.3374	0.092
O21	0.53024(18)	0.42887(8)	0.74074(14)	0.0348(3)
C21	0.5008(2)	0.49874(9)	0.67485(16)	0.0257(3)
O22	0.91531(17)	0.47412(7)	0.69832(14)	0.0329(2)
H22A	1.0395	0.4970	0.6826	0.040
C22	0.7266(2)	0.53412(9)	0.64309(16)	0.0257(3)
H22	0.7696	0.5857	0.6942	0.031
O23	0.30571(19)	0.53580(8)	0.63739(15)	0.0368(3)
C23	0.6894(3)	0.54783(12)	0.48211(19)	0.0385(4)
H23A	0.8350	0.5704	0.4659	0.058
H23B	0.6522	0.4957	0.4321	0.058
H23C	0.5572	0.5858	0.4459	0.058
C31	1.0509(2)	0.27096(9)	0.58304(15)	0.0254(3)
O31	1.09924(18)	0.31676(8)	0.69674(12)	0.0306(2)
C32	0.7881(2)	0.24192(11)	0.52959(16)	0.0289(3)
H32	0.7829	0.1907	0.5502	0.035
O32	0.66087(18)	0.28838(9)	0.61411(12)	0.0368(3)
H32A	0.5089	0.2787	0.5886	0.044
C33	0.6780(3)	0.25257(14)	0.36849(18)	0.0403(4)
H33A	0.5133	0.2328	0.3423	0.060
H33B	0.6798	0.3103	0.3439	0.060
H33C	0.7703	0.2215	0.3164	0.060
O33	1.20202(19)	0.24892(8)	0.52088(13)	0.0352(3)

Um zu überprüfen, ob der Einkristall repräsentativ ist, wurde zusätzlich ein Pulverdiffraktogramm des vermörserten kristallinen Materials gemessen. In Abbildung 4-35 ist das gemessene dem berechneten Pulverdiffraktogramm aus Einkristalldaten gegenübergestellt. Die beiden Diffraktogramme stimmen gut überein.

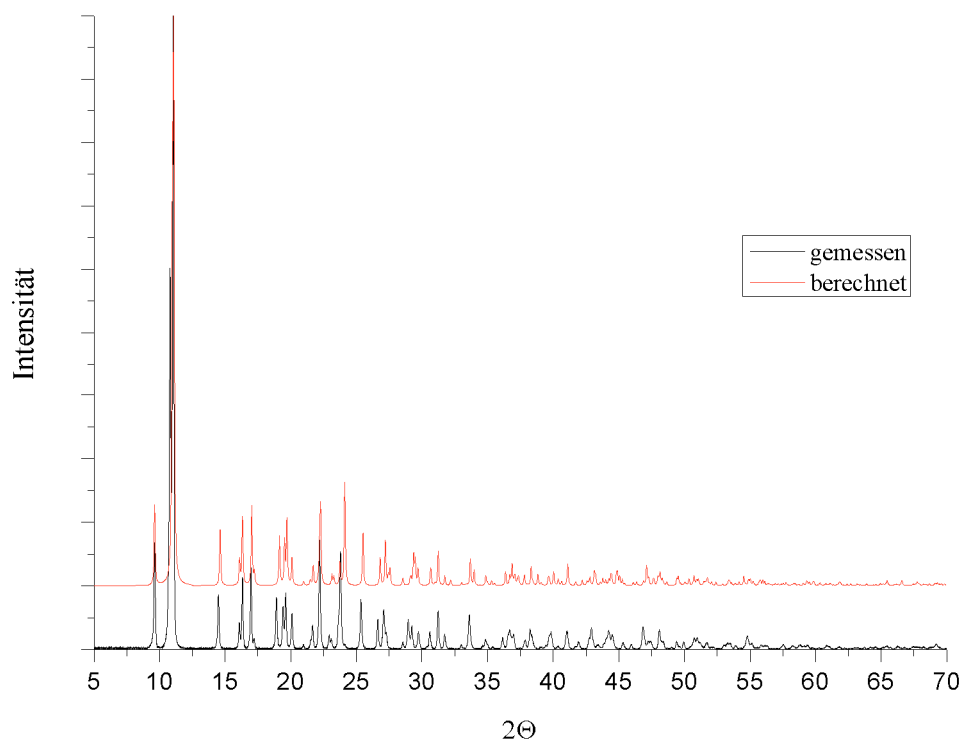


Abbildung 4-35 Aus Einkristalldaten berechnetes (rot) und gemessenes (schwarz) Pulverdiffraktogramm von Tetrakis(*l*-lactato)-Zirkonium(IV). Messparameter: Siemens D5000, Kapillare, Messzeit 13 Stunden.

Zusätzlich ist in der Abbildung 4-36 das Pulverdiffraktogramm einer nicht näher charakterisierten Phase dargestellt. Die Phase wurde aus der entsprechenden Mutterlösung unter ähnlichen Versuchsbedingungen erhalten wie der Einkristall, konnte jedoch bei der Rekristallisation nicht reproduziert werden. Die Mengen entsprachen allerdings einem molaren Ligand/Zentralatom-Verhältniss von 1:1 und die Synthese wurde bei Raumtemperatur in Abwesenheit von Salzsäure durchgeführt.

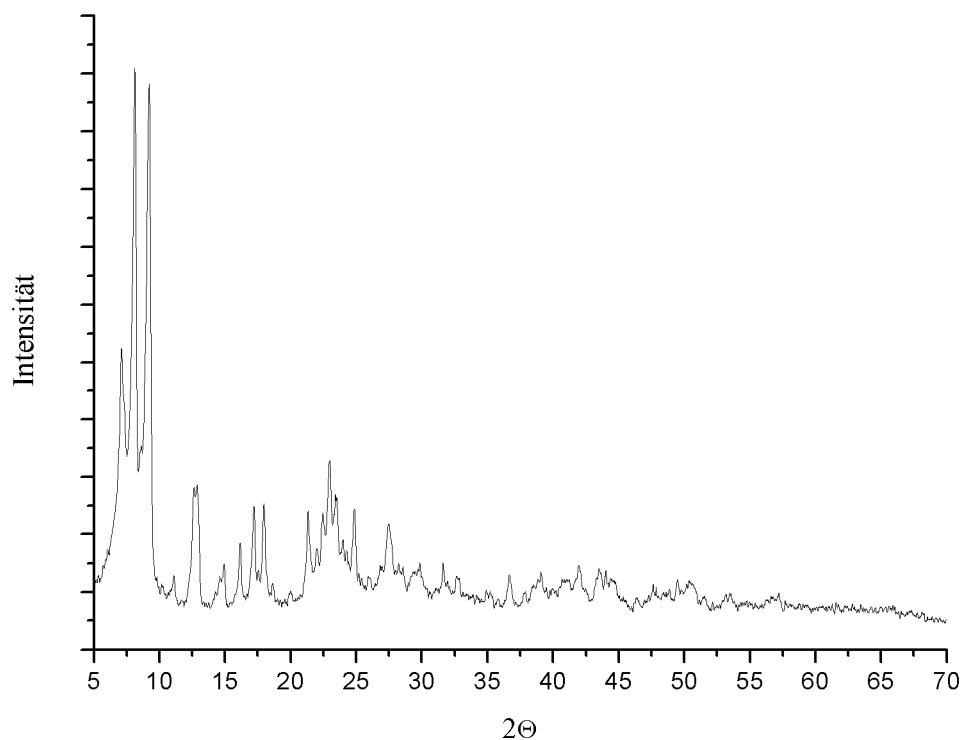


Abbildung 4-36 Pulverdiffraktogramm einer unbekannten Phase. Messparameter: STOE (Image-Plate-Detektor), Kapillare, Messzeit 1 Stunde.

Tetrakis(*l*-lactato)-Zirkonium(IV) kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Das Zentralatom Zr ist vierfach positiv geladen, wobei der Ladungsausgleich durch vier einfach negative *l*-Lactatmoleküle erfolgt (siehe Lewisstruktur in Abbildung 4-37).

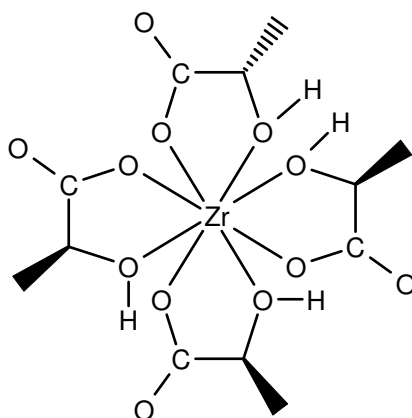


Abbildung 4-37 Lewisstrukturformel von Tetrakis(*l*-lactato)-Zirkonium(IV).

Die zweizählige Koordination des *l*-Lactats an das Zr erfolgt jeweils über ein Sauerstoffatom der anionischen Carboxygruppe und über das Sauerstoffatom der α -Hydroxygruppe. Dabei sind nicht alle vier Lactat-Liganden räumlich identisch an das Zr koordiniert. Eine *l*-Lactat-Gruppe sitzt um 180° gedreht am Zr. Dies ist in Abbildung 4-38 gut an den Ausrichtungen der Hydroxylwasserstoffatomen zu erkennen, die bis auf links vorne stets nach unten zeigen. Die Ursache der Ligand-Orientierung liegt in intermolekularen Wechselwirkungen, die weiter unten noch näher erläutert werden. In der Abbildung ist außerdem durch gestrichelte Linien ein verzerrt quadratisch antiprismatischer Koordinationspolyeder angedeutet, der über die Sauerstoffatome in der Struktur gebildet wird. Die Koordinationszahl des Komplexes beträgt acht.

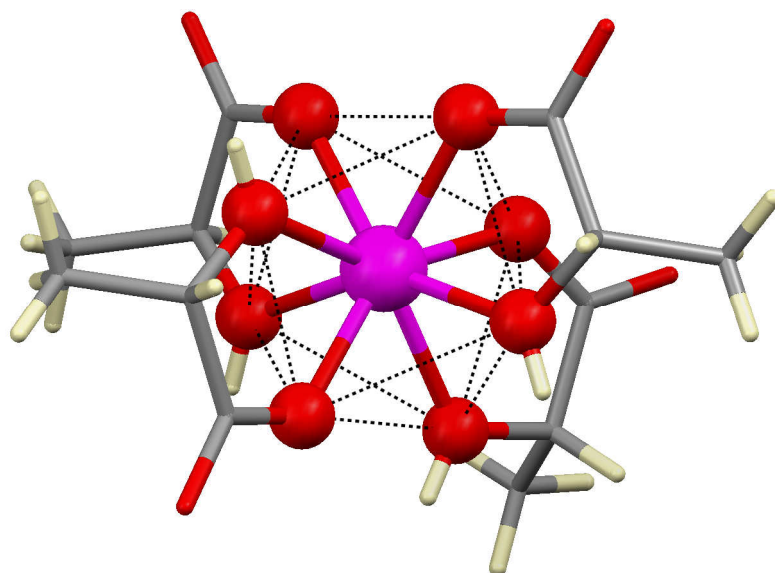


Abbildung 4-38 Darstellung der Struktur von Tetrakis(*l*-lactato)-Zirkonium(IV) unter Hervorhebung des gefundenen verzerrt quadratisch antiprismatischen Koordinationspolyeders.

Die Bindungslängen zwischen den Hydroxysauerstoffatomen und dem Zirkoniumatom liegen im Bereich von $2.2057(11) \text{ \AA}$ und $2.2459(12) \text{ \AA}$, zwischen dem Carboxysauerstoffatomen und dem Zirkoniumatom im Bereich von $2.1020(13) \text{ \AA}$ und $2.1557(11) \text{ \AA}$.

Durch mehrere intermolekulare Wechselwirkungen bilden die Zirkoniumkomplexe entlang [100] eine Kette oder genauer, da mehrere intermolekulare Verknüpfungen zusammenwirken, einen Strang. Bei diesen Wechselwirkungen handelt es sich um Wasserstoffbrückenbindungen, deren Geometrie durch folgende drei Parameter

beschrieben wird: d Abstand vom normalisierten Wasserstoffatom bis zum Akzeptoratom; D Abstand von Donor- zu Akzeptoratom; θ Winkel zwischen den drei Atomen, gemessen am Wasserstoffatom.^[158] In Abbildung 4-39 sind zwischen zwei Molekülen vier starke O–H...O Wasserstoffbrückenbindungen eingezeichnet. Eine liegt näher zum Zentrum des Strangs und ist verzweigt.

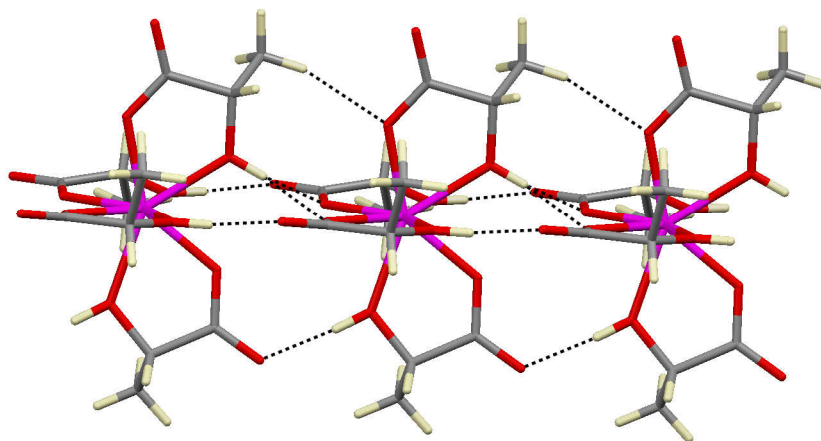


Abbildung 4-39 Strang der Moleküle entlang [100] mit eingezeichneten Wasserstoffbrückenbindungen.

Die Abstände zu den beiden Carboxysauerstoffakzeptoratomen sind daher mit 1.92 und 1.98 Å etwas länger und die Winkel am Wasserstoffatom mit 143° und 135° etwas weniger linear. Die zwei unmittelbar benachbarten Wasserstoffbrücken in der Abbildung unter und über der Papierebene sind mit 1.63 Å deutlich kürzer und mit 172° mehr linear. Diese drei Wasserstoffbrücken deuten in dieselbe Richtung, in der Abbildung nach rechts. Die vierte O–H...O Wasserstoffbrücke läuft entgegengesetzt nach links, zeichnet sich aber durch einen ähnlich kurzen H...Akzeptor-Abstand von 1.67 Å und eine lineare Anordnung (173°) ebenfalls als starke Wasserstoffbrückenbindung aus. Diese gegenläufige Richtung ist die unmittelbare Ursache der um 180° verdrehten Anordnung des an dieser Brücke beteiligten Lactatliganden. Wäre der Ligand nicht gedreht, könnte sich keine zusätzliche Wasserstoffbrücke ausbilden, sondern lediglich eine in Konkurrenz zur bereits bestehenden ersten Wasserstoffbrückenbindung. In der Abbildung kann noch eine weitere schwache Wasserstoffbrückenbindung identifiziert werden, die zusätzlich

das System der vier starken O–H···O Wasserstoffbrücken stärkt. Die Abstände und Winkel aller beteiligten Wasserstoffbrücken sind in Tabelle 4-8 aufgeführt.

Tabelle 4-8 Geometrische Parameter der verschiedenen Wasserstoffbrückenbindungen in Tetrakis(*l*-lactato)-Zirkonium(IV)

D–H···A	<i>d</i>/[Å]	<i>D</i>/[Å]	<i>θ</i>[°]
O(2)–H(2A)···O(11)	1.98	2.7678(16)	135
O(2)–H(2A)···O(31)	1.92	2.7666(15)	143
O(12)–H(12A)···O(13)	1.63	2.6042(15)	172
O(22)–H(22A)···O(23)	1.67	2.6526(16)	173
O(32)–H(32A)···O(33)	1.63	2.6066(16)	172
C(3)–H(3A)···O(1)	2.35	3.268(3)	142
C(22)–H(22)···O(3)	2.33	3.259(2)	143

Grundsätzlich sollte allein aus geometrischen Abständen und Winkeln keine Schlussfolgerungen auf die Stärke intermolekularer Wechselwirkungen gezogen werden. O–H···O Wasserstoffbrücken des hier gefundenen Typs werden jedoch üblicherweise als starke Wasserstoffbrücken bezeichnet und mit Wechselwirkungsenergien bis zu 60 kJ/mol assoziiert.^[158] Demgegenüber werden C–H···O Wasserstoffbrücken generell als schwach bezeichnet und haben auch nur Wechselwirkungsenergien von unter 15 kJ/mol. Vier bzw. fünf Brücken führen somit zu einer deutlichen intermolekularen Verknüpfung der Einzelmoleküle in der Form einem Strang, deren Stabilität auch in der Lösung vermutlich hoch sein sollte.

Da alle starken O–H Donoren bereits für den Aufbau des Strangs selbst verbraucht sind, ist die Packung der Stränge untereinander im Wesentlichen von schwachen dispersiven Kräften bestimmt. Insbesondere ergeben sich entlang der Stränge leichte Höhlungen zwischen den Methylgruppen, in die die Methylgruppen benachbarter Stränge hineingreifen. Dieses *bump-and-hollow* Prinzip ist typisch für die Packung kleiner aliphatischer Molekülgruppen.

In Abbildung 4-40 ist zusätzlich eine intermolekulare C–H···O Wasserstoffbrücke zwischen den Strängen dargestellt. Sie ist in der Stärke etwa vergleichbar mit der schwachen C–H···O Wasserstoffbrücke, die in dem Strang selbst identifiziert werden kann. (siehe Tabelle 4-8). Ordnet man jedem Strang eine Laufrichtung zu, die der gemeinsamen Richtung der drei kooperierenden starken O–H···O Wasserstoffbrücken entspricht, dann haben nebeneinander liegende, über die C–H···O Wasserstoffbrücke verbundenen Stränge eine entgegengesetzte Laufrichtung, was im Dipolmoment der Moleküle begründet liegen könnte.

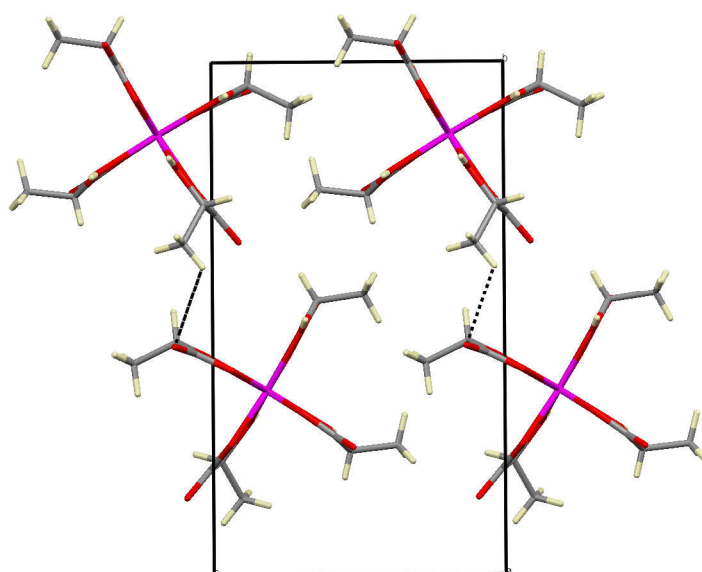


Abbildung 4-40 Ausschnitt aus der Packung mit Blick in Richtung [100]. Eingezeichnet sind zusätzliche C–H···O ($d = 2.35 \text{ \AA}$; $D = 3.268(3) \text{ \AA}$; $\theta = 142^\circ$) Kontakte.

4.4.9 Vergleich mit Zirkoniumoxalaten

Während die zuvor beschriebene Struktur des Zirkoniumlactats bisher in der Literatur unbekannt war, existieren zahlreiche bekannte Strukturen des Zirkoniumoxalats.^[159;160;160-162] In den meisten Fällen ist auch in den Komplexen des Oxalats das Zirkonium als Zentralatom vierfach positiv geladen und achtfach mit Sauerstoff koordiniert. Entgegen den Koordinationseigenschaften des Lactats ist das Oxalat durch die beiden sp^2 -Kohlenstoffatome und den dadurch identischen Carboxylgruppen befähigt, auf gleiche Weise zwei Zentralatome mit einander zu verbrücken.

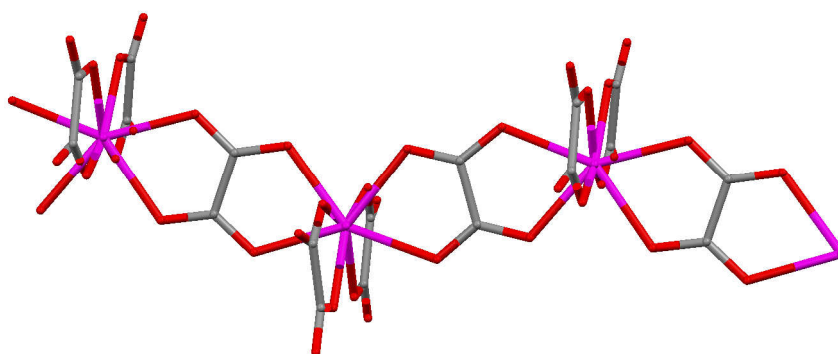


Abbildung 4-41 Darstellung der Kette von *catena*-Poly[*N*-methylpiperazinium(2+) [[bis(oxalato- κ^2 -*O,O'*)zirconate(IV)]- μ_2 -oxalato- κ^4 *O,O':O'',O'''*]] entlang [010].^[163] Das Gegenion der polyanionischen Kette ist hier nicht dargestellt.

Verglichen mit Tetrakis(*l*-lactato)-Zirkonium(IV) bildet das *catena* – Poly [*N*-methylpiperazinium (2+) [[bis (oxalato - κ^2 -*O,O'*) zirconate (IV)]- μ_2 -oxalato- κ^4 *O,O':O'',O'''*]] ebenfalls eine eindimensionale Struktur.^[163] Hier werden die Ketten jedoch nicht durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen gebildet, sondern ergeben sich aus der Verbrückung durch Oxalatliganden, die kovalent koordiniert sind. Die Zr-O Abstände liegen im Bereich zwischen 2.124(1) und 2.318(1) Å und entsprechen somit den Zr-O Abständen im Zirkoniumlactat.

Neben den Kettenstrukturen existieren noch weitere Zirkoniumoxalatspezies als Dimer und Monomer.^[160;162;164;165] In der CSD sind vergleichbare Spezies der Zirkoniumlactate bisher nicht zu finden.

4.4.10 Funktion von Zirkoniumlactaten als *crosslinker*

Zirkoniumkomplexe in wässriger Lösung zeigen pH abhängig eine Kondensationsreaktion, die zu mehrkernigen Komplexen führt. Literaturbekannt ist die Tetramerbildung des Zirkonylchlorid-Octahydrat, das auch als Edukt in der Synthese von Tetrakis(*l*-lactato)-Zirkonium(IV) eingesetzt wurde. Bei pH<1 liegt in Lösung das vierfach positiv geladene Zirkonium mit acht Wasserliganden als Monomer vor. Bei steigendem pH-Wert werden die Wasserliganden zunehmend in Hydroxyliganden umgewandelt. Es bildet sich schließlich die Spezies $[\text{Zr}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_6]^{2+}$, welche über Hydroxygruppen bis hin zu einem Tetramer verbrücken kann (Abbildung 4-42). Wird der pH-Wert weiter erhöht, entstehen schließlich Zirkoniumhydroxide.^[166]

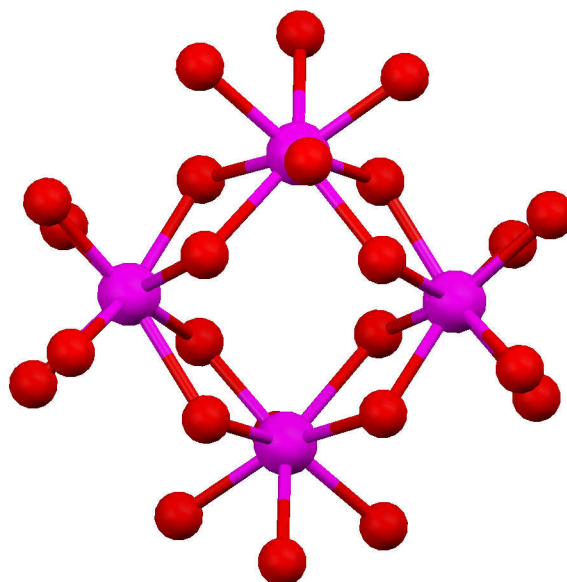


Abbildung 4-42 Tetramer-Struktur von Zirkonylchloride-Octahydrat.^[167]

Sind bei der Reaktion starke Liganden anwesend, wird die Kondensationsreaktion inhibiert. Die so entstandenen Monomere bleiben dadurch relativ stabil. Dies gilt auch für das gefundene Tetrakis(*l*-lactato)-Zirkonium(IV), insbesondere auch wenn man annimmt, dass die Monomere in Lösung zu einem Strang verknüpft vorliegen. Molekulardynamische Berechnungen mit Cerius^{2†} haben gezeigt, dass nach dem Einfügen von Wassermolekülen oder Wasserclustern (auf Basis von Cluster-Strukturdaten von Infantes / Motherwell^[168;169]) in den Strang, sich dieser in den meisten Fällen wieder unter Wasserausscheidung schließt.

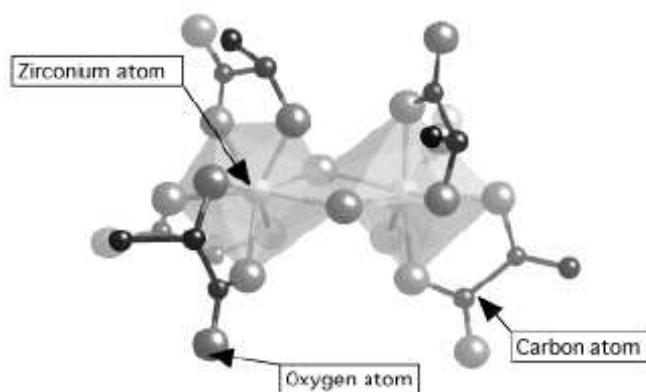


Abbildung 4-43 Verbrücktes Zirkoniumlactat-Dimer berechnet durch UFF (Universal Force Field) auf Basis von EXAFS Messungen.^[170;171]

Die Existenz von Hydroxy-verbrückten Zirkoniumlactatkomplexen konnte aus EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) Messungen geschlussfolgert werden.^[166;170;175] Dabei wurden Zirkoniumlactatlösungen bei unterschiedlichen Verdünnungen und pH-Werten von 6 bis 7.5 untersucht. In der konzentrierten Zirkoniumlactatlösung konnte ein Dimer gefunden werden (siehe Abbildung 4-43). Dagegen wurde in den verdünnten Lösungen bei pH 6 und verringerter relativer Konzentration an Lactatliganden ein Tetramer gefunden (siehe Abbildung 4-44). Je stärker die Verdünnung, desto höher das Bestreben der Tetramere weiter zu vernetzen. Weitere Hinweise auf Dimere und Tetramere ergaben sich auch aus Massenspektrometrischen Untersuchungen.^[172]

[†] Berechnungen wurden mit dem Modul Crystal Packer der Software-Suite Accelrys Cerius² Vers. 3.8 durchgeführt.

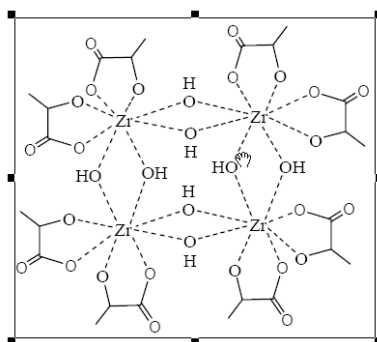


Abbildung 4-44 Lewisstrukturformel eines über Hydroxygruppen verknüpften Zirkoniumtetramer mit insgesamt acht Lactat-Liganden.^[172]

Es stellt sich an dieser Stelle die Frage, in welchem Zusammenhang die erlangten Erkenntnisse über die Struktur des Tetrakis(*l*-lactato)-Zirkonium(IV) als Monomer und die der Dimere und Tetramere aus der Literatur, mit ihrer Wirkung als *crosslinkern* stehen? Zunächst muss man festhalten, dass die genauere Wirkungsweise von *crosslinkern* auf Basis von Zirkonium noch nicht aufgeklärt ist. Beim Prozess des *crosslinking* sind sowohl das Polymer aber vor allem auch der *crosslinker* selbst in sehr geringer Konzentration vorhanden. Wesentlich für die Funktion ist, dass die Bindungen zwischen dem Komplex und dem Polymer reversibel gebildet und gespalten werden können. In Frage kommende Bindungstypen zwischen *crosslinker* und Polymer sind kovalente und koordinative Bindungen.

Bei pH 1 kristallisieren aus der Lösung durch Wasserstoffbrücken verknüpfte Stränge von Monomeren. Diese erscheinen so stabil, dass sie vermutlich auch in der Lösung Bestand haben. Technisch wird *crosslinking* ab einem pH-Wert von 6 durchgeführt. Es ist nicht damit zu rechnen, dass das Monomer oder die Monomerstränge bei diesem pH-Wert noch vorliegen, vielmehr ist anzunehmen, dass ausschließlich Tetramere vorherrschen. Jedoch tragen die Tetramere noch 8 Lactatliganden, die zu intermolekularen Wechselwirkungen miteinander befähigt sind, ähnlich wie es auch die Monomere sind. Dementsprechend sind neben den Bindungen zum Polymer auch Bindungen zwischen den Tetrameren denkbar, die jedoch jetzt aus intermolekularen Wechselwirkungen bestehen. Der Vorteil dieser relativ schwachen intermolekularen Wechselwirkungen besteht darin, dass sie reversibel sind und daher dem gewünschten Verhalten des *crosslinking* entsprechen.

5 Zusammenfassung

Ziel dieser Dissertation war die Erarbeitung von erfolgreichen Strategien um Erkenntnisgewinne aus der Kristallgenese zu erhalten, die für Fragestellungen aus der Ölfeldchemie von belang sind. Durch Experimente mit *n*-Paraffinen konnte gezeigt werden, dass durch Lichtstreuemethoden aussagefähige Hinweise zum Kristallisationsverhalten innerhalb einer Lösung gewonnen werden können. Informationen wie Kristallisationstemperatur, Unterkühlung, metastabile Zone, Wachstums-/Auflöseprozesse an Kristallembryos und Keimbildungsprozesse sind durch die SLS-Methode zugänglich. Durch die kontinuierliche Beobachtung *in-situ* ist eine Art Historie der Lösung und der darin enthaltenen Kristalle bekannt, aus der sich eventuell auf das Entstehen verschiedener Reaktionsmechanismen schließen lässt. Auch das Phänomen der unvollständigen Auflösung von Kristallembryos und der Prozeß der Agglomeration und Desagglomeration kann beobachtet und verfolgt werden. Durch zahlreiche Experimente wurden Messstrategien und Untersuchungsmethoden entwickelt und Erfahrungen in der richtigen Interpretation der Daten gesammelt.

In den Experimenten mit Kristallisationsinhibitoren konnten einige Einblicke in die Funktionsweise von Parachek 140 und Parachek 160 erlangt werden. Bereits durch Zugabe geringer Inhibitormengen ($w = 0,4\%$) konnte mit Parachek 140 eine Unterkühlung von $5,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ und mit Parachek 160 eine von $6,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwirkt werden, während aus der inhibitorfreien Lösung *n*-Octacosan bereits nach einer Unterkühlung von $2,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ auskristallisiert. Die Inhibitorpolymere von Parachek 140 scheinen vor allem das Wachstum zu großen Kristallembryos zu verhindern und weniger die frühe Bildung von Kristallembryos, auch bleibt die orthorhombische kristalline Phase unverändert. Das *n*-Octacosan wächst vermutlich bevorzugt an den geeigneten Seitenketten der Polymerstränge. Dagegen beeinflusst der Inhibitor Parachek 160 offensichtlich die kristalline Genese dahingehend, dass speziell die Bildung der sonst üblichen orthorhombischen kristallinen Phase verhindert wird, stattdessen wird ein Polymorph von *n*-Octacosan gebildet und die Kristallisationskinetik deutlich

verändert. Hierdurch wird der Weg zu einem rationalen „Inhibitor design“ eröffnet, das sich auf einen Einblick in die molekularen Prozesse der Kristallgenese stützt.

Eine weitere Fragestellung aus der Ölfeldchemie war die nach der Wirkungsweise der auf Zirkonium basierenden *crosslinkern* beim *hydraulic fracturing*. Der Schlüssel zum Verständnis des *crosslinking* ist die Identifizierung der Struktur der aktiven Spezies im *fracturing fluid* und die Charakterisierung der Wechselwirkungsvorgänge mit dem Polymer des *fracturing fluids*. Auch wenn die genaue Struktur der aktiven Spezies nach wie vor unbekannt ist, so gelang schließlich die Entdeckung der ersten Kristallstruktur eines Zirkoniumlactats: Tetrakis(*l*-lactato)-Zirkonium(IV). Obwohl man davon ausgehen kann, dass im *fracturing fluid* bei einem pH-Wert von 6 eher Tetramere vorliegen und keine Monomere, so sind die Erkenntnisse aus der gefundenen Struktur nicht unbedeutend für die weitere *crosslinker*-Forschung. Denn die bei einem pH-Wert von 1 kristallisierten Stränge von Monomeren sind über starke Wasserstoffbrücken miteinander verknüpft, von denen anzunehmen ist, dass sie auch in Lösung existieren können. Dies ist wahrscheinlich ein entscheidender Hinweis auf den Vorzug von reversiblen Bindungen durch intermolekulare Wechselwirkungen, ebenso für die möglicherweise vorherrschende Tetramer-Spezies mit ihren acht Lactatliganden. Schließlich ist eine zentrale Bedeutung beim *crosslinking* die Reversibilität der Vernetzung mit dem Polymer. Während die Bindung zwischen dem *crosslinker* und dem Polymer sehr wahrscheinlich koordinativer oder kovalenter Art ist, so sind Verknüpfungen der Tetramere untereinander reversibel.

6 Anhänge

6.1 Technische Daten[†] der Ölfeldchemikalien von Halliburton

CI23 (Lösung, Crosslinker LOT#05010401)

Ammoniumacetat (w = 10-30 %)

Ammoniak (w = 5-10 %)

Zirkoniumkomplex (w = 10-30 %)

in einer zweiten Charge ist angegeben:

Ammoniumchlorid (w = 1-27 %)

Zirkoniumkomplex (w = 30-60 %)

CI24 (Lösung, Crosslinker LOT#503416)

Glycerin w = 10-30 %

n-Propanol w = 10-30 %

Zirkoniumkomplex w = 60-100 %

WG-18 (Feststoff, Gelling Agent LOT#956/5, Polysaccharid)

Guar gum derivative (w = 60-100 %)

Guar

no specification

[†] Quelle: Halliburton Material Safety Data Sheets

Crude Oil Part #101237412

no specification

Parachek 160 (Lösung, Part# 100064264)

Xylol (w = 1-5 %)

1,2,4-Trimethylbenzol (w = 1-5 %)

Naphthalin (w = 5-10 %)

Schweres aromatisches Petroleum Naphtha (w = 30-60 %)

(Schwere aromatische Erdölfraction)

in einer zweiten Charge ist angegeben:

Schweres aromatisches Naphtha Lösemittel (w = 60-100 %)

1-Tridecanol (w = 1-5 %)

Naphthalin (w = 1-5 %)

Toluol (w = 1-5 %)

Parachek 140[‡] (Lösung)

Schweres aromatisches Petroleum Naphtha[†] (w = 30-60 %)

(Schwere aromatische Erdölfraction)

Xylol (w = 10-30 %)

Naphthalin (w = 5-10 %)

[‡] Quelle: Persönliche Mitteilung von *Ian Robb* (Halliburton Energy Services Inc.) Parachek 140 and 160- these are copolymers of maleic anhydride with octadecene; the anhydride has been esterified with alkyl chains, length not known; thus the molecule looks a bit like a comb polymer with alkyl chains attached as the "teeth" of the comb. Molecular mass of the polymer is between 10,000 - 20,000.

[†] Bezeichnung für ein Cycloalkan reiches Erdöl oder für bestimmte Fraktionen bei der Erdöl-Destillation oder beim Erdöl-Kracken. Demzufolge werden unter Naphthenen oder Rohbenzin sowohl Fraktionen mit den Siedebereichen 30–180°C u. 100–200°C als auch noch höher siedende Gemische verstanden. Naphthen ist die wichtigste Rohstoffquelle der Petrochemie.^[31]

Ethylbenzol (w = 1-5 %)

RP9355-34 (Feststoff, Paraffin Inhibitor, Polymer)

Styrol (w < 0.3 %)

Polymer (w = 60-100 %)

RP9355-16 (Feststoff, Paraffin Inhibitor, Polymer)

Styrol (w < 0.3 %)

Polymer (w = 60-100 %)

RP9355-17 (Feststoff, Paraffin Inhibitor, Polymer)

Styrol (w < 0.3 %)

Polymer (w = 60-100 %)

HLX-R615-00

Leichtes aromatisches Lösemittel w = 10-30 %

verzweigtes 4-Nonylphenol w = 5-10 %

Toluol w = 10-30 %

Leichtes aliphatisches Naphtha Lösemittel w = 10-30 %

HLX-R611-00 (Lösung, 20Z Part#101237397)

2-Butoxyethanol w = 30-60 %

N-vinylcaprolactam-N-vinylpyrrolido w = 30-60 %

(Poly(1-ethenylhexahydro-2H-azepin-2-one with 1-ethenyl-2-pyrrolidinone))

HLX-R612-00 (Lösung, 20Z Part#101237401)

2-Butoxyethanol w = 30-60 %

Poly(N-vinylcaprolactam) w = 30-60 %

HLX-R614-00 (Lösung, Part#101239181)

Leichtes aromatisches Lösemittel w = 10-30 %

Flexoil FM-102 (Lösung, Copolymeramide)

Toluol w = 74 %

Ethylbenzol w = 10-20 %

Flexoil FM-151 (Lösung, Copolymer Ester)

Aliphatic hydrocarbon w = 10-20 %

Toluol w = 50 %

Xylol w = 12 %

Ethylbenzol w = 1.0-5.0 %

Flexoil FM-171 (Lösung, Copolymer)

Toluol w = 10-20 %

Petroleum Naphtha w = 25-35 %

(Erdöl oder Erdölfraktion)

Ethylene vinyl acetate polymer w = ?

Xylol w = 16 %

Ethylbenzol w < 2.0 %

Isopropylbenzol w = 1.0-5.0 %

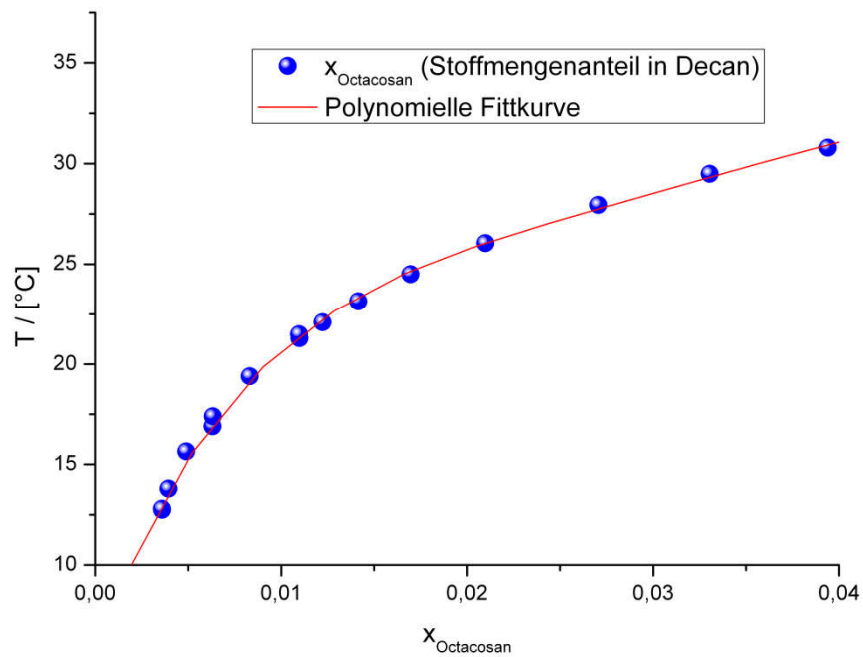
Trimethylbenzol w = 5.0-15.0 %

6.2 Löslichkeiten

6.2.1 Löslichkeiten von *n*-Octacosan in *n*-Decan

Löslichkeiten^[173]

$$Y = 5,95637 + 2396,37737 X - 122116,96441 X^2 + 3,42022E6 X^3 - 4,64229E7 X^4 + 2,40191E8 X^5$$

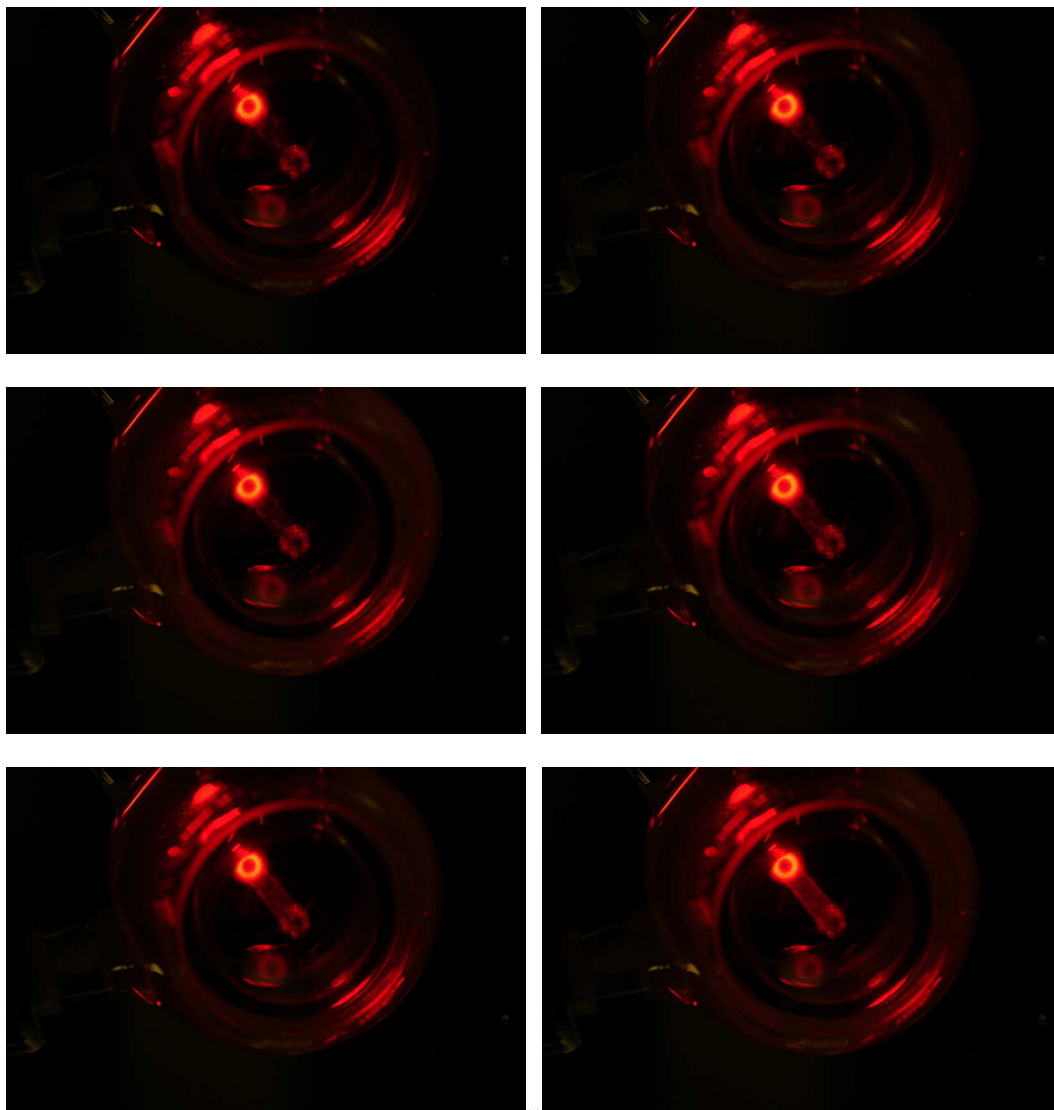


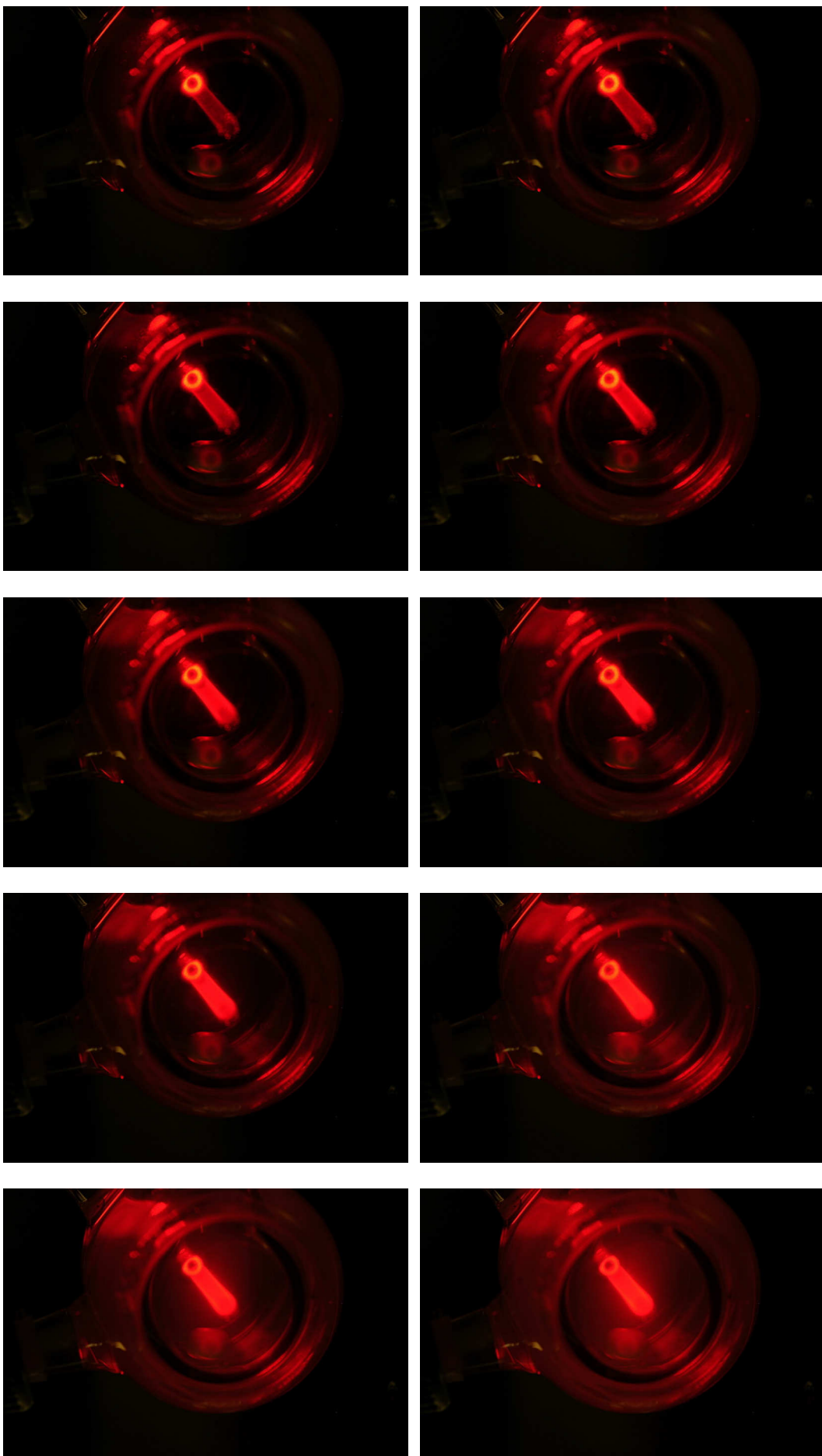
Löslichkeitswerte^[173] für *n*-Octacosan in *n*-Decan. Auftragung x_2 gegen T mit polynomieller Kurvenanpassung.

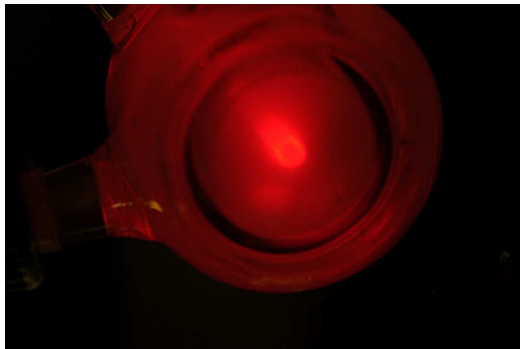
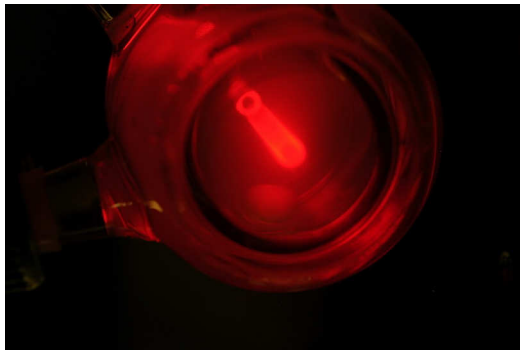
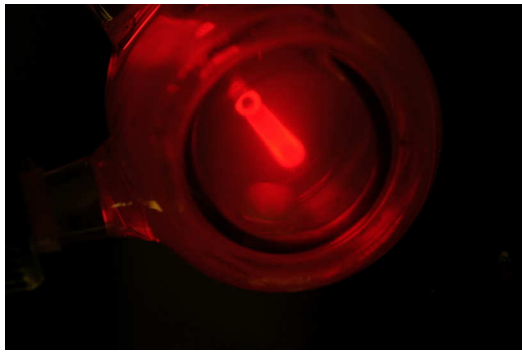
6.3 Fotos SLS Messung sh043

Belichtungszeit jeweils 1 Sekunde. Brennweite 60mm (Nikkor Macro). Blende 5.
Nikon D100. Fernsteuerungsautomatik mit Nikon Capture 3.0.

Zwischen den Fotos liegen jeweils 12 Minuten, aufgenommen im Zeitintervall
10:30-14:30 (hh:mm) (Messung sh043).







6.4 Größenbereichzuordnung des SLS Systems

Zuordnung vom Größenbereichen zum *bin*, beim Laser Particle Counter Model ILI-1000 der Firma Spectrex Incorp.

bin	Größenbereich [μm]
1	1 – 2
2	2 – 3
3	3 – 4
4	4 - 5
5	5 - 6
6	6 - 7
7	7 - 8
8	8 - 9
9	9 - 10
10	10 - 11
11	11 - 12
12	12 - 13
13	13 - 14
14	14 - 15
15	15 - 16
16	16 - 17
17	17 - 22
18	22 - 27

19	27 - 32
20	32 - 37
21	37 - 42
22	42 - 47
23	47 - 52
24	52 - 57
25	57 - 62
26	62 - 67
27	67 - 72
28	72 - 77
29	77 - 82
30	82 - 87
31	87 - 92
32	92 - 97

6.5 Übersicht Partikelgrößenstandard

Die folgende Tabelle gibt die Größen der verwendeten Partikelgrößenstandards wieder.

Partikeldurchmesser	Standardabweichung	Charge/Zertifikat-Nr.
1,38 µm	± 0,05 µm	1.248.01
2,18 µm	± 0,10 µm	LS244.1
4,58 µm	± 0,11 µm	LS124.1
10,12 µm	± 0,38 µm	1.108.01
10,42 µm	± 0,39 µm	LS108.1
19,7 µm	± 0,61 µm	LS357.1
29,6 µm	± 0,60 µm	LS356.1
38,3 µm	± 1,67 µm	1.315.01
40,0 µm	± 1,50 µm	LS351.1
51,0 µm	± 1,60 µm	LS344.1

Für jeden Partikelgrößenstandard liegt ein Prüfzertifikat der Firma BS-Partikel vor. Die wässrige Suspension besteht aus Polystyrol, Tensiden (<0,1 %) und Bioziden (<0,05 %).

6.6 Platin-Widerstandsthermometer

Für die Messungen von Temperaturen wurden folgende Platin-Widerstandsthermometertypen verwendet:

Typ I: Platin-Temperatursensor im Edelstahlgehäuse von Heraeus; Typ W-EYK 6; Pt100; nach DIN EN 60751 Klasse 1/3B zwischen 0 °C und +100 °C; Genauigkeit zwischen 0 °C und +50 °C beträgt $< \pm 0.1$ °C;

Typ II: Platin-Temperatursensor von Heraeus; Typ M 222; Pt 100; nach DIN EN 60751 Klasse 1/3B zwischen 0 °C und +100 °C; Genauigkeit zwischen 0 °C und +50 °C beträgt $< \pm 0.1$ °C;

Typ III: Platin-Temperatursensor von Heraeus; Typ M 222; Pt 100; nach DIN EN 60751 Klasse B zwischen 0 °C und +100 °C; Genauigkeit zwischen 0 °C und +50 °C beträgt $< \pm 0.3$ °C;

Typ IV: Platin-Oberflächen-Temperatursensor in Kunststoffummantelung von Heraeus; Typ W-SZK(0); Pt 100; nach DIN EN 60751 Klasse B zwischen 0 °C und +100 °C; Genauigkeit zwischen 0 °C und +50 °C beträgt $< \pm 0.3$ °C;

Platintemperatursensoren funktionieren auf der Grundlage der temperaturabhängigen Änderung des Widerstandes von Platin. Nach DIN EN 60751 berechnen sich die Genauigkeitsklassen A, B und 1/3 B nach folgender Formel:

$$\Delta t = \pm \frac{1}{a} (0,03 \text{ °C} + 0,005t)$$

Wobei a mit 1 für Klasse B, 2 für Klasse A und 3 für Klasse 1/3 B eingesetzt werden muss. t = gemessener Temperaturwert in °C.

6.7 Ergänzende Daten zu Partikelmessungen

Zu den diskutierten Messungen sind hier ergänzende relevante Daten und Abbildungen aufgeführt. Die vollständigen Daten aller Messungen sind bei der Arbeitsgruppe Boese hinterlegt und einsehbar.

6.7.1 Messung sh033

Messung:	sh033	Messgerät:	Spectrex	Datensätze:	1365
T-Rampe:	0,1 °C / min			System	Octacosan in Decan
Messzeit:	22 Stunden, 45 Minuten			W_{Octacosan}	4,0%
Messzyklen:	2			Inhibitor	Nicht enthalten
T-Bereich:	40 °C - 15 °C	soll		W_{Inhibitor}	0,0%

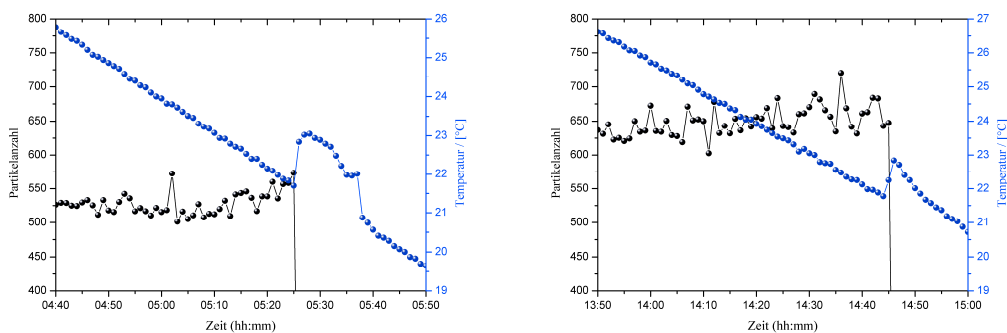


Abbildung 6-1 Temperatur und Anzahl der Partikel im Größenbereich **1-2 μm** , aufgetragen gegen die Zeit von ***n*-Octacosan in *n*-Decan (w = 4,0%)**; Spectrex/SLS-Messung sh033;
links: 1. Zyklus, Zeit: 04:40 bis 05:50; **rechts:** 2. Zyklus, Zeit: 13:50-15:00.

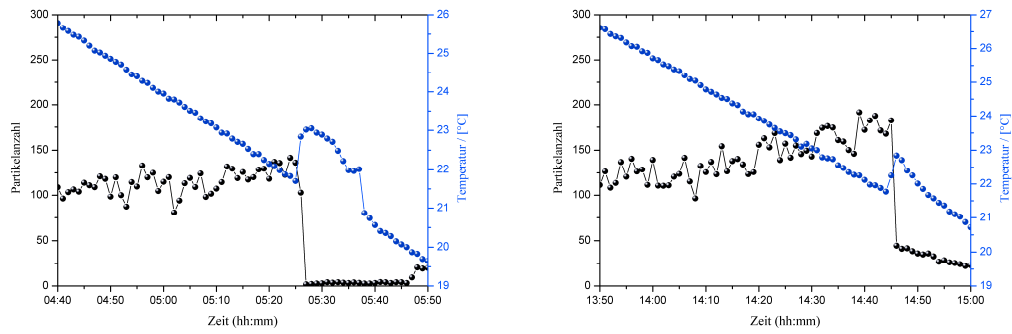


Abbildung 6-2 Temperatur und Anzahl der Partikel im Größenbereich **2-3 µm**, aufgetragen gegen die Zeit von *n*-Octacosan in *n*-Decan (**w = 4,0%**); Spectrex/SLS-Messung sh033;
links: 1. Zyklus, Zeit: 04:40 bis 05:50; **rechts:** 2. Zyklus, Zeit: 13:50-15:00.

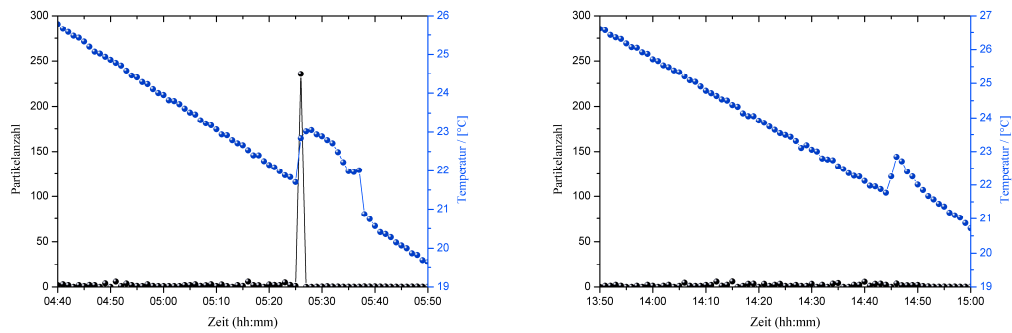


Abbildung 6-3 Temperatur und Anzahl der Partikel im Größenbereich **3-4 µm**, aufgetragen gegen die Zeit von *n*-Octacosan in *n*-Decan (**w = 4,0%**); Spectrex/SLS-Messung sh033;
links: 1. Zyklus, Zeit: 04:40 bis 05:50; **rechts:** 2. Zyklus, Zeit: 13:50-15:00.

6.7.2 Messung sh043

Messung:	sh043	Messgerät:	Spectrex	Datensätze:	1439
T-Rampe:	0,025 °C / min			System	Octacosan in Decan
Messzeit:	24 Stunden			W_{Octacosan}	4,0%
Messzyklen:	1			Inhibitor	Parachek 140
T-Bereich:	40 °C - 15 °C	soll		W_{Inhibitor}	0,4%

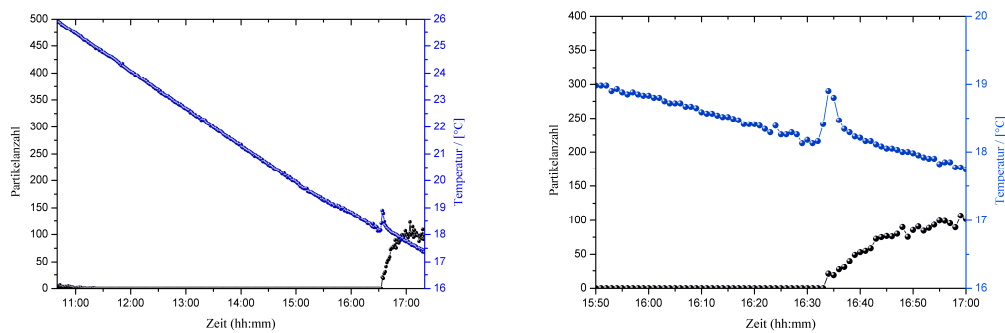


Abbildung 6-4 Temperatur und Anzahl der Partikel im Größenbereich **1-2 µm**, aufgetragen gegen die Zeit von *n*-Octacosan in *n*-Decan (**w = 4,0%**) inkl. Parachek 140 (**w = 0,4%**); Spectrex/SLS-Messung sh043; **links:** Zeit: 11:00 bis 17:00; **rechts:** Zeit: 15:50-17:00.

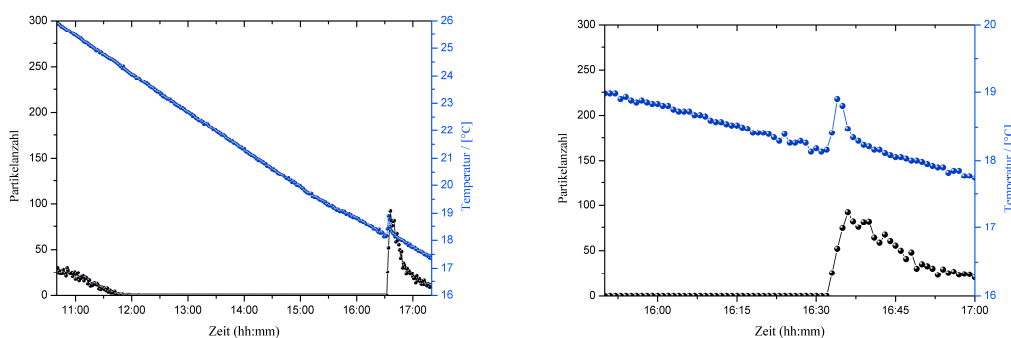


Abbildung 6-5 Temperatur und Anzahl der Partikel im Größenbereich **2-3 µm**, aufgetragen gegen die Zeit von *n*-Octacosan in *n*-Decan (**w = 4,0%**) inkl. Parachek 140 (**w = 0,4%**); Spectrex/SLS-Messung sh043; **links:** Zeit: 11:00 bis 17:00; **rechts:** Zeit: 15:50-17:00.

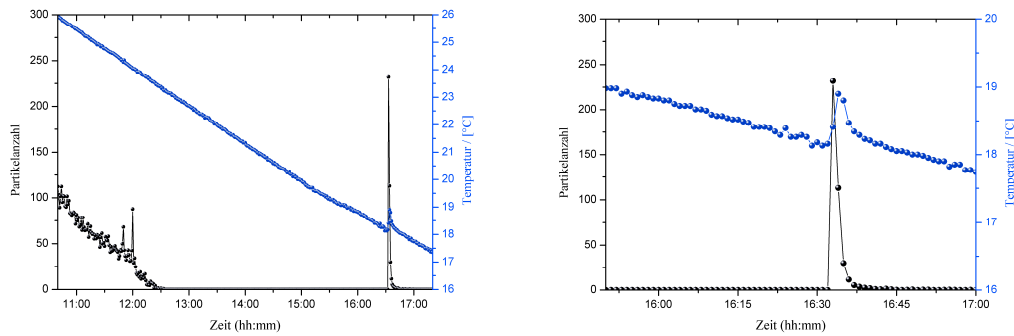


Abbildung 6-6 Temperatur und Anzahl der Partikel im Größenbereich **3-4 μm** , aufgetragen gegen die Zeit von *n*-Octacosan in *n*-Decan ($w = 4,0\%$) inkl. Parachek 140 ($w = 0,4\%$); Spectrex/SLS-Messung sh043; **links:** Zeit: 11:00 bis 17:00; **rechts:** Zeit: 15:50-17:00.

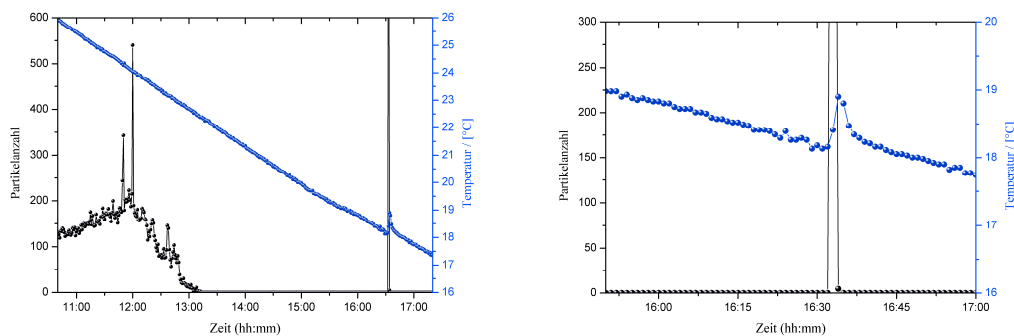


Abbildung 6-7 Temperatur und Anzahl der Partikel im Größenbereich **4-5 μm** , aufgetragen gegen die Zeit von *n*-Octacosan in *n*-Decan ($w = 4,0\%$) inkl. Parachek 140 ($w = 0,4\%$); Spectrex/SLS-Messung sh043; **links:** Zeit: 11:00 bis 17:00; **rechts:** Zeit: 15:50-17:00.

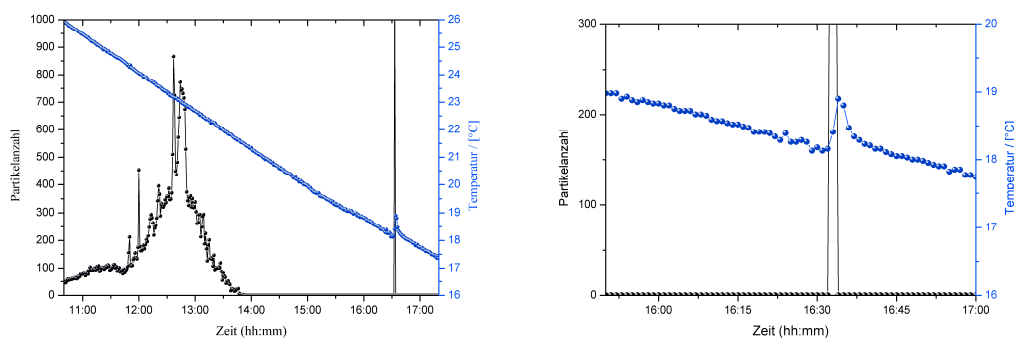


Abbildung 6-8 Temperatur und Anzahl der Partikel im Größenbereich **5-6 μm** , aufgetragen gegen die Zeit von *n*-Octacosan in *n*-Decan ($w = 4,0\%$) inkl. Parachek 140 ($w = 0,4\%$); Spectrex/SLS-Messung sh043; **links:** Zeit: 11:00 bis 17:00; **rechts:** Zeit: 15:50-17:00.

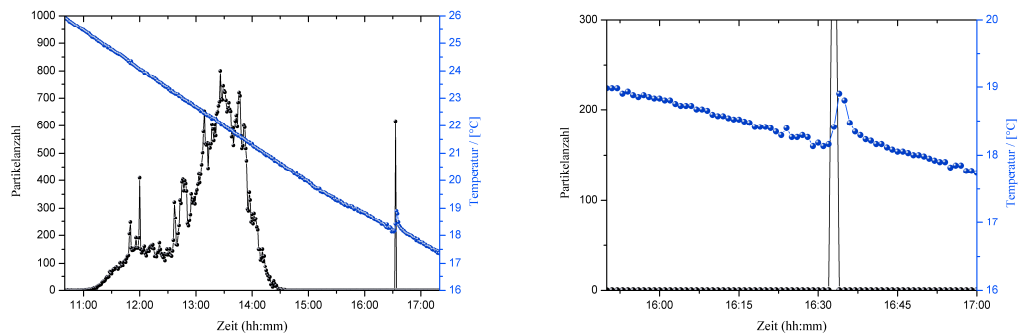


Abbildung 6-9 Temperatur und Anzahl der Partikel im Größenbereich **6-7 µm**, aufgetragen gegen die Zeit von *n*-Octacosan in *n*-Decan (*w* = 4,0%) inkl. Parachek 140 (*w* = 0,4%); Spectrex/SLS-Messung sh043; **links:** Zeit: 11:00 bis 17:00; **rechts:** Zeit: 15:50-17:00.

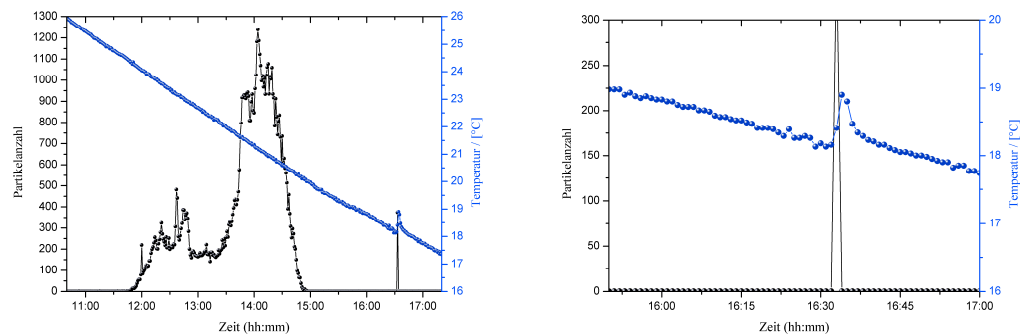


Abbildung 6-10 Temperatur und Anzahl der Partikel im Größenbereich **7-8 µm**, aufgetragen gegen die Zeit von *n*-Octacosan in *n*-Decan (*w* = 4,0%) inkl. Parachek 140 (*w* = 0,4%); Spectrex/SLS-Messung sh043; **links:** Zeit: 11:00 bis 17:00; **rechts:** Zeit: 15:50-17:00.

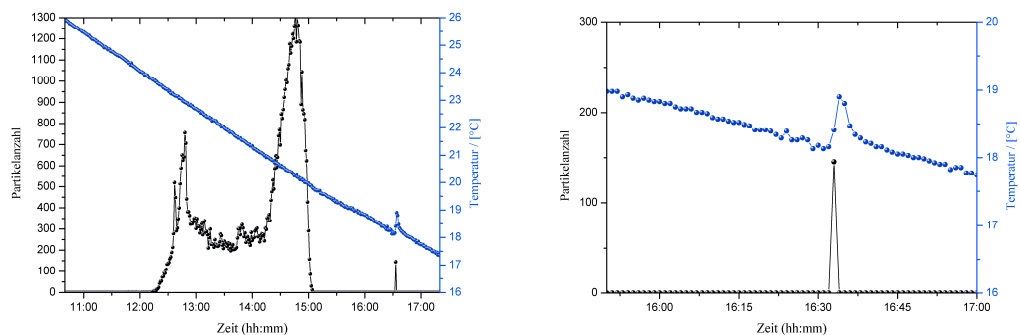


Abbildung 6-11 Temperatur und Anzahl der Partikel im Größenbereich **8-9 µm**, aufgetragen gegen die Zeit von *n*-Octacosan in *n*-Decan (*w* = 4,0%) inkl. Parachek 140 (*w* = 0,4%); Spectrex/SLS-Messung sh043; **links:** Zeit: 11:00 bis 17:00; **rechts:** Zeit: 15:50-17:00.

6.7.3 Messung sh026

Messung:	sh026	Messgerät:	Spectrex	Datensätze:	1311
T-Rampe:	0,1 °C / min			System	Octacosan in Decan
Messzeit:	21 Stunden, 50 Minuten			W_{Octacosan}	4,0%
Messzyklen:	2			Inhibitor	Parachek 160
T-Bereich:	40 °C - 15 °C	soll		W_{Inhibitor}	0,3%

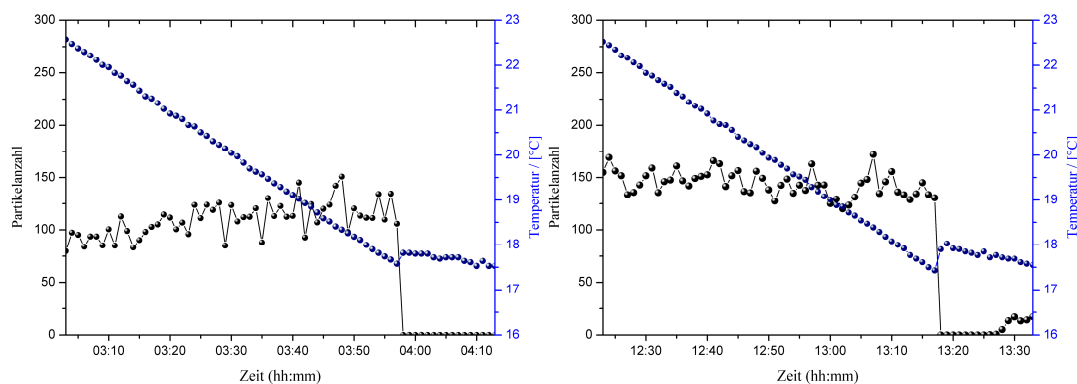


Abbildung 6-12 Temperatur und Anzahl der Partikel im Größenbereich **1-2 µm**, aufgetragen gegen die Zeit von *n*-Octacosan in *n*-Decan (**w = 4,0%**) inkl. **Parachek 160** (**w = 0,3%**); Spectrex/SLS-Messung sh026; **links**: 1. Zyklus, Zeit: 03:10 bis 04:10; **rechts**: 2. Zyklus, Zeit: 12:30-13:30.

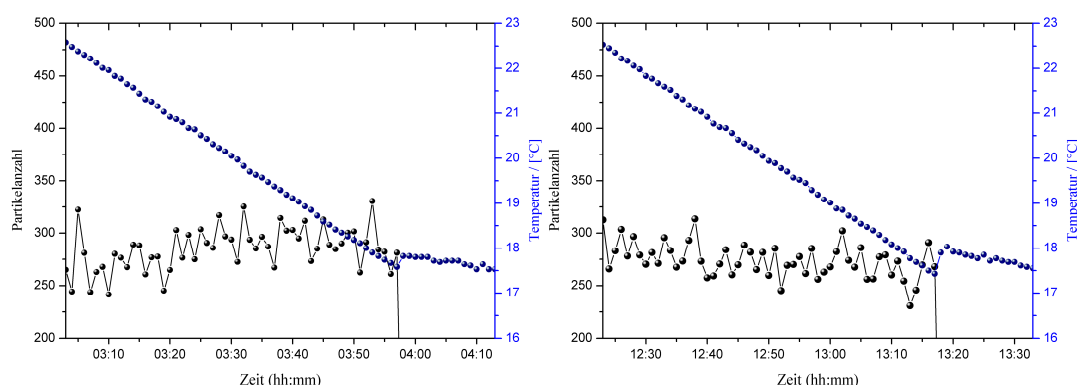


Abbildung 6-13 Temperatur und Anzahl der Partikel im Größenbereich **2-3 µm**, aufgetragen gegen die Zeit von *n*-Octacosan in *n*-Decan (**w = 4%**) inkl. **Parachek 160** (**w = 0,3%**); Spectrex/SLS-Messung sh026; **links**: 1. Zyklus, Zeit: 03:10 bis 04:10; **rechts**: 2. Zyklus, Zeit: 12:30-13:30.

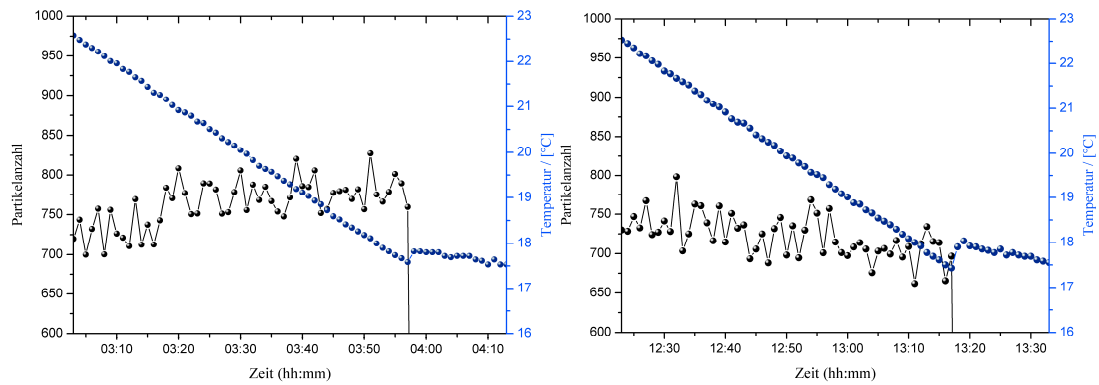


Abbildung 6-14 Temperatur und Anzahl der Partikel im Größenbereich **3-4 μm** , aufgetragen gegen die Zeit von *n*-Octacosan in *n*-Decan ($w = 4\%$) inkl. Parachek 160 ($w = 0,3\%$); Spectrex/SLS-Messung sh026; **links:** 1. Zyklus, Zeit: 03:10 bis 04:10; **rechts:** 2. Zyklus, Zeit: 12:30-13:30.

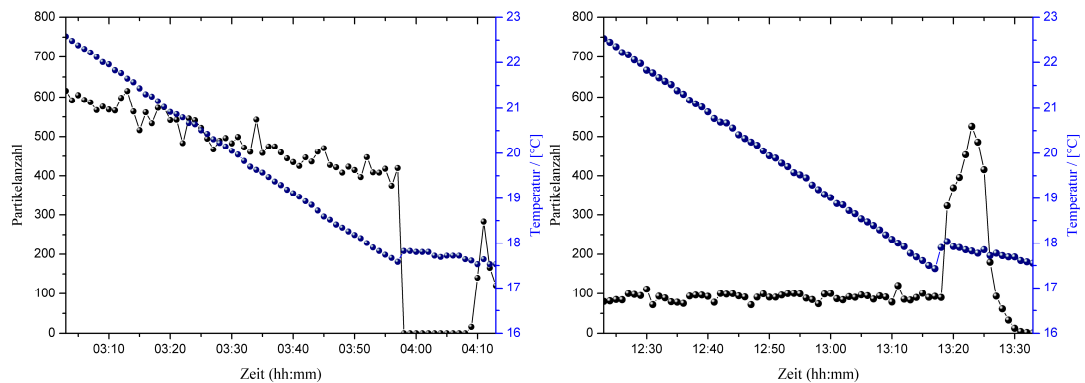


Abbildung 6-15 Temperatur und Anzahl der Partikel im Größenbereich **4-5 μm** , aufgetragen gegen die Zeit von *n*-Octacosan in *n*-Decan ($w = 4\%$) inkl. Parachek 160 ($w = 0,3\%$); Spectrex/SLS-Messung sh026; **links:** 1. Zyklus, Zeit: 03:10 bis 04:10; **rechts:** 2. Zyklus, Zeit: 12:30-13:30.

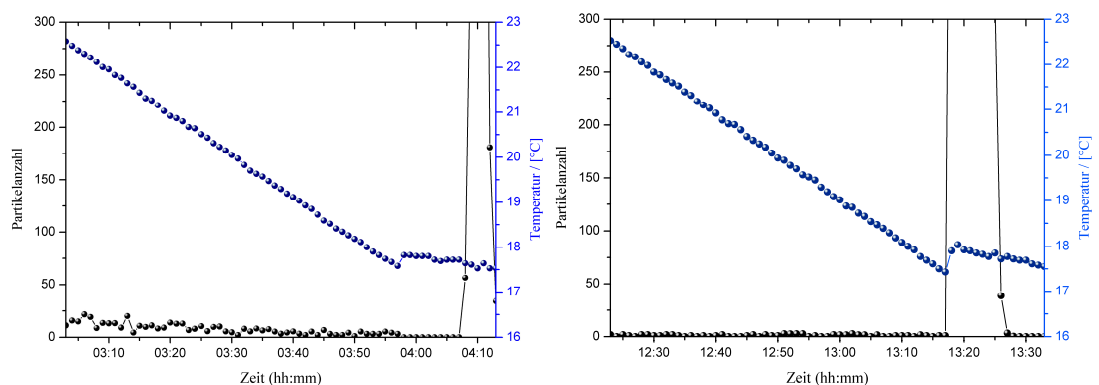


Abbildung 6-16 Temperatur und Anzahl der Partikel im Größenbereich **5-6 μm** , aufgetragen gegen die Zeit von *n*-Octacosan in *n*-Decan ($w = 4\%$) inkl. Parachek 160 ($w = 0,3\%$); Spectrex/SLS-Messung sh026; **links:** 1. Zyklus, Zeit: 03:10 bis 04:10; **rechts:** 2. Zyklus, Zeit: 12:30-13:30.

7 Glossar zur Ölfeldchemie

Acidizing - Technik durch Pumpen von Salzsäure in die Ölbohrung zur Vergrößerung von Porengrößen in Erdöllagerstätten zur Erhöhung des Ölflusses und der Ölgewinnung

Barrel - Einheit für das Volumen von Erdöl, ca. 159 Liter = 1 Barrel, aus der Zeit als Erdöl noch hauptsächlich in Fässern transportiert wurde (1 Barrel = 1 Faß) B/D – *barrels per day*, Barrels pro Tag

Blender - Spezialfahrzeuge mit technischen Mixeinheiten, welche die einzelnen Bestandteile des *frac fluid* in der Nähe des Bohrlochs frisch mischen.

Breaker - Additiv zum Aufbrechen der Vernetzung nach erfolgreicher Anwendung des *hydraulic fracturing fluids* und somit Reduzierung der Viskosität des Fluids. Als *breaker* werden oft Perchlorate oder auch Enzyme eingesetzt.

Christmas Tree – (Eruptionskreuz) Oft, vor allem zu Beginn der Förderung, reicht die erhöhte Temperatur und der natürliche Lagerstättendruck aus um das Erdöl aus den tief liegenden Gesteinsschichten durch das Bohrloch heraus zu drücken. Zur Regelung des Erdölflusses wird ein *christmas tree* verwendet, das aus einer geflanschten Rohrleitung sowie mehreren Formstücken, Manometern und Armaturen besteht. Über ein *christmas tree* werden auch Flüssigkeiten und Gase im Rahmen von sekundären oder tertiären Fördermethoden in das Ölfeld gepumpt um weiteres Erdöl aus der Lagerstätte heraus zu treiben.

Crosslinker - Additiv zur Vernetzung von linearen Polymeren zu einem hochviskosen Gel.

Crosslinking - Vernetzungsprozeß von linearen Polymeren innerhalb des *hydraulic fracturing fluids* durch *crosslinker*.

Delayed Crosslinking - siehe *delayed crosslinker agent*.

Delayed Crosslinker Agent – Additiv zum zeitverzögerten *crosslinking*.

Enhanced Oil Recovery (EOR) - Bezeichnung für tertiäre Fördermethoden, die nach erfolgter Primär- und Sekundärförderung zum Einsatz kommt und mittels derer das in der Lagerstätte verbliebene Erdöl gefördert werden kann.

Flowback - Rückfluss von *hydraulic fracturing fluids* und Gasspülungen zum Bohrloch.

Hydraulic Fracturing - Hydraulische Rissbildung oder Rissweitung in geologischen Formationen als Methode des *enhanced oil recovery* in Erdöllagerstätten.

Hydraulic Fracturing Fluids - Flüssigkeiten für die hydraulische Rissbildung. Das erste *hydraulic fracturing* fand im Jahr 1947 statt. Die U.S. Öl- und Gas-Industrie verwendet *hydraulic fracturing fluids* in geologischen Formationen seit den frühen 1940er.^[174] Nach der Gelbildung auch *frac gel* genannt.

Multi-Frac-Technik - Durch Horizontaltechnik ermöglichtes mehrfaches *hydraulic fracturing*.

Pad - Flüssigkeit welche beim *hydraulic fracturing* zuerst ins Bohrloch gepresst wird für die erste Rissbildung und Aufweitung bereits gebildeter Risse. *Pad* enthält kein *proppant*.

Pay Zone - Erdöllagerstätte, oder Teil davon, mit einem zugänglichen Ölvorkommen welches garantiert einen Gewinn abwirft.

Pipeline - Rohrfernleitungen durch die Flüssigkeiten und Gase über weite Entfernungen hinweg transportiert werden können. Im deutschen Sprachgebrauch hat sich der Begriff Pipeline durchgesetzt.

Primärförderung - Reicht der natürliche Lagerstättendruck (Gas- oder Wasserdruck) aus um das vorhandene Erdöl an die Oberfläche zu befördern, spricht man von Primärförderung.

Proppant - (*propping agent*) Stützmittelbeladung des *hydraulic fracturing fluids*. Je nach Beschaffenheit der Lagerstätte werden zerkleinerte Nussschalen, Sand oder Keramiken verwendet.

Pumper - Fahrzeug mit einer Pumpstation/Verdichter zum Aufbau des nötigen Drucks im Bohrloch während des *hydraulic fracturing*. Je nach Bohrlochcharakteristik ist für den notwendigen Druck eine Vielzahl an *pumper* erforderlich.

Sekundärförderung - Bei der Sekundärförderung (*secondary oil recovery*) wird der abfallende Druck innerhalb der Lagerstätte durch Wassereinpressung oder Wasserflutung erhöht, damit das Erdöl gefördert werden kann.

Tight gas - Erdgas das außerordentlich schwer zu fördern ist, da die Porenräume der Lagerstätten mit Tonmineralien zugesetzt sind, wodurch eine extrem verringerte (bis zu 1000fach) Durchlässigkeit resultiert.

8 Literaturverzeichnis

- [1.] K.-T. Wilke, J. Bohm, *Kristallzüchtung*, VEB, Berlin **1988**.
- [2.] G. Tammann, *Kristallisieren und Schmelzen*, Krüger, Leipzig **1903**.
- [3.] M. Volmer, *Kinetik der Phasenbildung*, Steinkopf, Leipzig **1939**.
- [4.] J. W. Mullin, *Crystallization*, Butterworth-Heinemann, Oxford **2001**.
- [5.] *Handbook of Crystal Growth* (Hrsg.: D. T. J. Hurle), North-Holland, Amsterdam **1994**.
- [6.] J. Hulliger, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 151.
- [7.] W. Ostwald, *Die Wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie*, W.Engelmann, Leipzig **1897**.
- [8.] S. T. Yau, P.G. Vekilov, *Nature* **2000**, 406, 494.
- [9.] R. J. Davey, *Nature* **2004**, 428, 374.
- [10.] G. R. Desiraju, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 8492.
- [11.] G. R. Desiraju, *Crystal Engineering: The Design of Organic Solids*, Elsevier, Amsterdam **1989**.
- [12.] G. R. Desiraju, *Nature* **2001**, 412, 397.
- [13.] *Mineralöle und verwandte Produkte I & II* (Hrsg.: C. Zerbe), Springer, Berlin **1969**.
- [14.] W. Gulden, *Chemie in unserer Zeit* **2001**, 35, 82.
- [15.] Schlumberger Oilfield Glossary: Where the Oil Field Meets the Dictionary, <http://www.glossary.oilfield.slb.com>, **2007**.
- [16.] H. A. Miers, F. J. Isaac, *Chem. Soc.* **1906**, 89, 413.
- [17.] J. Nyvlt, *Industrial crystallization from solutions*, Butterworths, London **1971**.
- [18.] J. Bernstein, R. J. Davey, J. O. Henck, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, 38, 3441.

- [19.] A. E. Nielsen, *Kinetics of Precipitation*, Pergamon Press, Oxford **1964**.
- [20.] G. R. Desiraju, *Science* **1997**, 278, 404.
- [21.] H. J. Scheel, in *Handbook of Crystal Growth* (Hrsg.: D. T. J. Hurle), North-Holland, Amsterdam **1993**.
- [22.] H. J. Scheel, in *Crystal Growth Technology* (Hrsg.: H. J. Scheel, T. Fukuda), Wiley, West Sussex **2003**.
- [23.] A. Mersmann, *J. Cryst. Growth* **1995**, 147, 181.
- [24.] A. Mersmann, K. Bartosch, B. Braun, A. Eble, C. Heyer, *Chem. Ing. Tech.*, **2000**, 72, 17.
- [25.] *Lexikon der Biologie* (Hrsg.: D. Freudig), Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg **2006**.
- [26.] *Brockhaus - Die Enzyklopädie*, Brockhaus Duden Neue Medien GmbH, Mannheim **2005**.
- [27.] R. J. Davey, J. Garside, *From Molecules to Crystallizers*, Oxford University Press, New York **2006**.
- [28.] J. A. Dirksen, T. A. Ring, *Chem. Eng. Sci.* **1991**, 46, 2389.
- [29.] A. Mersmann, M. Kind, *Chem. Eng. Technol.* **1988**, 11, 264.
- [30.] W. Goesele, W. Egel-Hess, K. Wintermantel, F. R. Faulhaber, A. Mersmann. *Chem. Ing. Tech.* **1990**, 62, 544.
- [31.] *Römpf Chemie Lexikon*, (Hrsg.: J. Falbe, M. Regitz) Thieme, Stuttgart **1995**.
- [32.] K. P. C. Vollhardt, *Organische Chemie*, VCH, Weinheim **2000**.
- [33.] M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie*, Birkhäuser, Berlin **2003**.
- [34.] V. La Mer, *Ind. Eng. Chem.* **1952**, 44, 1270.
- [35.] W. Kleber, H.-J. Bausch, J. Böhm, *Einführung in die Kristallographie*, Verl. Technik, Berlin **1998**.
- [36.] D. Elwell, H. J. Scheel, *Crystal Growth from High-temperature Solutions*, Academic Press, London **1975**.

- [37.] M. Volmer, *Z. Elektrochem.* **1929**, 35, 555.
- [38.] T. Young, *Miscellaneous Works* (Hrsg: G. Peacock), J. Murray, London **1855**.
- [39.] M. Kind, Dissertation, TU München, **1989**.
- [40.] *Physik-Lexikon*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg **1999**.
- [41.] P. K. Thallapally, R. K. R. Jetti, A. K. Katz, H. L. Carrell, K. Singh, K. Lahiri, S. Kotha, R. Boese, G. R. Desiraju, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, 43, 1149.
- [42.] R. Boistelle, in *Current Topics in materials Science* (Hrsg: E. Kaldis), North-Holland, Amsterdam **1980**.
- [43.] A. Pimpinelli, J. Villain, *Physics of Crystal Growth*, Cambridge University Press, Cambridge **1998**.
- [44.] B. Mutaftschiev, *The Atomistic Nature of Crystal Growth*, Springer-Verlag, Berlin **2001**.
- [45.] W. Ostwald, *Z. Phys. Chem.* **1900**, 34, 186.
- [46.] G. A. Hulett, *Z. Phys. Chem.* **1901**, 37, 385.
- [47.] J. Garside, A. Mersmann, J. Nyvlt, *Measurement of crystal growth and nucleation rates*, IChemE, Bodmin **2003**.
- [48.] S. Haferkamp, Diplomarbeit, Universität Duisburg-Essen, **2002**.
- [49.] C. M. Brown, D. K. Ackermann, D. L. Purich, B. Finlayson, *J. Cryst. Growth* **1991**, 108, 455.
- [50.] J. Frommer, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1325.
- [51.] *Handbook on Ultrasonic and Dielectric Characterization Techniques for Suspended Particulates* (Hrsg.: V. A. Hackley, J. Texter), The American Ceramic Society, Westerville **1998**.
- [52.] H. Wiese, *GIT Fachz. Lab.* **1992**, 762.
- [53.] D. J. Brown, K. Alexander, J. Cao, *Part. Part. Syst. Charact.* **1991**, 8, 175.
- [54.] B. J. Berne, R. Pecora, *Dynamic Light Scattering*, Dover, New York **2000**.

- [55.] R. H. Müller, R. Schuhmann, *Teilchengrößenmessung in der Laborpraxis*, WVG, Stuttgart **1996**.
- [56.] W. Schmidt, *Optische Spektroskopie*, Wiley-VCH, Weinheim **2000**.
- [57.] E. Hecht, *Optik*, Oldenbourg, München **1999**.
- [58.] W. Brown, *Dynamic light scattering*, Clarendon Press, Oxford **1993**.
- [59.] K. Kosswig, *Chemie in unserer Zeit* **1984**, 18, 87.
- [60.] Research Studies (Freedonia Group), US formulated oilfield chemical products demand to reach \$4.2 billion in 2007.
http://findarticles.com/p/articles/mi_go2519/is_200310/ai_n6651582, **2007**.
- [61.] G. R. Desiraju, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2541.
- [62.] Sadtler, *Amer. Chem. Journ.* **1879**, 1, 36.
- [63.] S. Misra, S. Baruah, K. Singh, *Spe Production & Facilities* **1995**, 10, 50.
- [64.] G. A. Mansoori, Paraffin / Wax and Waxy Crude Oil,
http://tiger.uic.edu/~mansoori/Wax.and.Waxy.Crude_html, **2007**.
- [65.] H. S. Fogler, Paraffin Research Website,
http://sitemaker.umich.edu/sfogler/paraffin_deposition, **2007**.
- [66.] Baker Hughes Incorporated, Pipeline Blockage Picture,
http://www.bakerhughes.com/bakerpetrolite/oilgas/deepwater/deepwater_wax.htm, **2002**.
- [67.] PanTerra Geoconsultants B.V., Website Paraffin Foto,
http://www.panterra.nl/index.php/cms_categorie/15233/content/categorie/id/15233/code/panter/CurrentLanguage//x/1, **2007**.
- [68.] Chemex Inc. Paraffinbild, <http://www.chemexinc.info/products.html>, **2007**.
- [69.] A. J. Ghajar, *J. Braz. Soc. Mech. Sci. & Eng.* **2005**, 27, 46.
- [70.] H. S. Fogler, The Fogler's Research Group,
<http://www.engin.umich.edu/dept/che/research/fogler>, **2007**.
- [71.] D. Kessel, *Erdöl, Erdgas, Kohle* **1990**, 106, 202.

- [72.] D. M. Duffy, P. M. Rodger, Modelling the effect of inhibitors on the growth of wax crystals,
<http://www.dl.ac.uk/CCP/CCP5/meetings/simu01/abstracts/Duffy.html>, **1999**.
- [73.] Umweltbundesamt. Nationaler Inventarbericht zum Deutschen Treibhausgasinventar 1990 – 2005, <http://www.umweltbundesamt.de>, **2007**.
- [74.] I. A. Os'kin, *Neft. Khoz.* **1973**, 10, 46.
- [75.] H. Beyer, W. Walter, *Lehrbuch der organischen Chemie*, Hirzel, Stuttgart **1991**.
- [76.] University of Bergen - Centre for Integrated Petroleum Research, Gas hydrate plug in Pipeline, <http://www.uib.no/cipr/research/FlowAssurance.htm>, **2007**.
- [77.] E.G. Hammerschmidt, *Indust. & Eng. Chem.* **1934**, 851.
- [78.] Y. F. Makogon, *Hydrates of Hydrocarbons*, Pennwell, Tulsa **1997**.
- [79.] C. A. Koh, *Chem. Soc. Rev.* **2002**, 31, 157.
- [80.] J. Priestley, *Experiments and observations on different kinds of air, and other branches of natural philosophy, connected with the subject*, Thomas Pearson, Birmingham, **1790**.
- [81.] H. Davy, *Philos. Trans. R. Soc. London* **1811**, 101, 1.
- [82.] M. Faraday, *Philos. Trans. R. Soc. London* **1823**, 113, 160.
- [83.] M. T. Kirchner, Dissertation, Universität Duisburg-Essen, **2002**.
- [84.] E. Suess, Gashydrate,
http://www.marum.de/Binaries/Binary23669/poster_d4.pdf, **2007**.
- [85.] A. Villwock, IFM - GEOMAR Report 2002-2004, <http://www.ifm-geomar.de/>, **2005**.
- [86.] U.S.Department of Energy (NETL). Tiny gashydrat crystals,
<http://www.netl.doe.gov>, **2007**.
- [87.] C. A. Koh, E. D. Sloan, *Aiche Journal* **2007**, 53, 1636.
- [88.] J.A. Ripmeester, D.W. Davidson, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1977**, 43, 189.
- [89.] J. A. Ripmeester, C. I. Ratcliffe, D. D. Klug, J. S. Tse, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1994**, 715, 161.

- [90.] J. S. Loveday, R. J. Nelmes, M. Guthrie, S. A. Belmonte, D. R. Allan, D. D. Klug, J. S. Tse, Y. P. Handa, *Nature* **2001**, 410, 661.
- [91.] M. Stackelberg, *Naturwissens.* **1949**, 36, 327.
- [92.] J. A. Ripmeester, J. S. Tse, C. I. Ratcliffe, B. M. Powell, *Nature* **1987**, 325, 135.
- [93.] D. W. Davidson, M. A. Desando, S. R. Gough, Y. P. Handa, C. I. Ratcliffe, J. A. Ripmeester, J. S. Tse, *Nature* **1987**, 328, 418.
- [94.] F. Gotthardt, Dissertation, Georg-August Universität Göttingen, **2001**.
- [95.] Marum - Zentrum für Marine Umweltwissenschaften Bremen, Gashydrate, http://www.marum.de/Gashydrate_9.html, 2007.
- [96.] P. Linke, Methanhydrat - ökonomisches und ökologische Potenzial am Tiefseeboden, Ressource Wasser, 12. Tag für Wissenschaft und Wirtschaft, Essen, 2002.
- [97.] S. K. Atreya, *Spektrum d. Wissenschaft* **2007**, 32.
- [98.] T. Owen, *Nature* **2005**, 438, 756.
- [99.] O. Prieto-Ballesteros, J.S. Kargel, A. G. Fairen, D. C. Fernandez-Remolar, J. M. Dohm, R. Amils, *Geology* **2006**, 34, 149.
- [100.] B. K. Chastain, V. Chevrier, *Planet.Space Sci.* **2007**, 55, 1246.
- [101.] IFM GEOMAR, Gashydrate und Methankreislauf, <http://www.ifm-geomar.de/index.php?id=gh-allgemein>, **2007**.
- [102.] E. D. Sloan, C. A. Koh, *Clathrate Hydrates of Natural Gases*, CRC Press, Cleveland, **2007**.
- [103.] M. Radler, *Oil & Gas Journal* **2000**, 98.
- [104.] K. A. Kvenvolden, *Reviews of Geophysics* **1993**, 31, 173.
- [105.] M. Weber, K. Bauer, T. Wiersberg, J. Kulenkampff, J. Henniges, K. Mangelsdorf, R. Löwner, MALLIK - Gashydrate unter Permafrost (Zweijahresbericht 2002-2003), http://bib.gfz-potsdam.de/pub/2jb/gfz_02_03_05.pdf, **2004**.
- [106.] H. J. Schultz, G. Deerberg, H. Fahlenkamp, *Chem. Ing. Tech.* **2004**, 76, 751.

- [107.] Y. F. Makogon, S. A. Holditch, T. Y. Makogon, *J. Pet. Sci. Eng.* **2007**, 56, 14.
- [108.] K. J. Bil in *Natural Gas Hydrate - In Oceanic and Permafrost Environments* (Hrsg.: M. D. Max), Kluwer, Dordrecht **2000**.
- [109.] T. E. Graedel, P. J. Crutzen, *Chemie der Atmosphäre - Bedeutung für Klima und Umwelt*, Spektrum Akad. Verl., Heidelberg **1994**.
- [110.] M. A. K. Khalil, C. L. Butenhoff, R. A. Rasmussen, *Environ. Sci. Technol.* **2007**, 41, 2131.
- [111.] M. Thomm, Archaeenzentrum, <http://www.biologie.uni-regensburg.de/Mikrobio/Thomm/index.html>, **2007**.
- [112.] E. D. Sloan, *Energy Fuels* **1998**, 12, 191.
- [113.] A. B. Waters, *J. Petrol. Techn.* **1981**, 33, 1416.
- [114.] R. W. Veatch Jr, Z. A. Moschovidis, R. C. Fast in *Recent Advances in Hydraulic Fracturing Vol. 12* (Hrsg.: J. L. Gidley, S. A. Holditch, D. E. Nierode, R. W. Veatch Jr.), Society of Petroleum Engineers, Richardson **1989**.
- [115.] A. Moradi-Araghi (Phillips Petroleum Co.), US 93-121033[604988], **1993**.
- [116.] R. Moorhouse, D. N. Harry, L. Matthews, U., SPE India Oil and Gas Conference and Exhibition, New Delhi **1998**.
- [117.] D. N. Harry, D. E. Putzig, R. Moorhouse, T. DelPesco, P. Jernakoff, SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, Houston **1999**.
- [118.] R. Moorhouse (Benchmark Research & Technology, US 99-470524 [6225264], **1999**.
- [119.] Halliburton, Fracturing Fluid Systems, H05667, **2007**.
- [120.] J. Kennedy, *Advances in unconventional gas*, Hart Energy Publishing, Houston **2007**.
- [121.] J. D. Arthur, B. Bohm, B. J. Coughlin, M. Layne, *Evaluating the Environmental Implications of Hydraulic Fracturing in Shale Gas Reservoirs*, ALL Consulting, Tulsa **2008**.

- [122.] A. M. Fitzgerald, O. J. Barnes, I. Smart, D. I. Wilson, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2001**, 78, 1013.
- [123.] G. Z. Zhang, G. Liu, *J. Pet. Sci. Eng.* **2010**, 70, 1.
- [124.] A. Abbas, D. Nobbs, J. A. Romagnoli, *Meas. Sci. Technol.* **2002**, 13, 349.
- [125.] M. Nüsse, Diplomarbeit, Universität Duisburg-Essen, **1994**.
- [126.] P. Stepanek, in *Dynamic Light Scattering; The Method and some Applications* (Hrsg.: W. Brown), Clarendon Press, Oxford **1993**.
- [127.] R. Boistelle, B. Simon, G. Pèpe, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1976**, 32, 1240.
- [128.] G. D. Graves, *J. Ind. Eng. Chem.* **1931**, 23, 762.
- [129.] S. W. Ferris, H. C. Jr. Cowles, L. M. Henderson, *J. Ind. Eng. Chem.* **1931**, 23, 681.
- [130.] M. Dirand, M. Bouroukba, V. Chevallier, D. Petitjean, E. Behar, V. Ruffier-Meray, *J. Chem. Eng. Data* **2002**, 47, 115.
- [131.] M. Dirand, V. Chevallier, E. Provost, M. Bouroukba, D. Petitjean, *Fuel* **1998**, 77, 1253.
- [132.] T. R. Bott, J. S. Gudmundsson, Deposition of paraffin wax from flowing systems, Inst.of Petroleum Tech.Paper IP-77-007, **1977**.
- [133.] R. Boese, M. T. Kirchner, Report on the Crystallization Behavior of Octacosane in Decane, Universität Duisburg-Essen **2000**.
- [134.] S. P. Srivastava, R. S. Tandon, P. S. Verma, A. K. Saxena, G. C. Joshi, S. D. Phatak, *Fuel* **1992**, 71, 533.
- [135.] A. I. Kitaigorodski, *Molekülkristalle*, Akademie, Berlin **1979**.
- [136.] H. E. Lundager Madsen, R.A. Boistelle, *Acta Crystallogr., Sect. A: Cryst.Phys. ,Diffr., Theor .Crystallogr.* **1976**, 32, 828.
- [137.] H. M. M. Shearer, V. Vand, *Acta Cryst.* **1956**, 9, 379.
- [138.] R. Powell, Persönliche Mitteilung, **2004**.
- [139.] Z. Y. Guan, *Xi'an Shiyou Xueyuan Xuebao* **1997**, 12, 53.

- [140.] J. W. Jr. Dobson (Texas United Chemical Company), US 35527
[2009111324], **2009**.
- [141.] R. V. Coveney, H. De Silva, A. Gomtsyan, A. Whiting, E. S. Boek, *Mol. Simul.* **2000**, 25, 265.
- [142.] R. Moorhouse (Benchmark Research & Technologies, Inc.) US. 98-165962
[6251838], **1998**.
- [143.] W.-M. Kulicke, B. Wenzke, C. Clasen, Methoden zur Kontrolle zur
Fracgelzerstörung in Öl- und Gasbohrungen, DGMK-Forschungsbericht,
Hamburg 2007.
- [144.] United States Environmental Protection Agency, Evaluation of Impacts to
Underground Sources of Drinking Water by Hydraulic Fracturing of Coalbed
Methane Reservoirs, EPA 816-R-04-003, Washington, DC **2004**.
- [145.] F. H. Allen, J. E. Davies, J. J. Galloy, O. Johnson, O. Kennard, C. F. Macrae,
E. M. Mitchell, G. F. Mitchell, J. M. Smith, D. G. Watson, *J. Chem, Inf.
Comput. Sci.* **1991**, 31, 187.
- [146.] C. K. Prout, R. A. Armstrong, J. R. Carruthers, J. G. Forrest, P. Murray-Rust,
J. C. Rossotti, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 2791.
- [147.] T. Lis, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1982**, 38, 937.
- [148.] R. Carballo, B. Covelo, E. M. Vazquez-Lopez, A. Castineiras, J. Niclos, Z.
Anorg. Allg. Chem. **2002**, 628, 468.
- [149.] P. Kiprof, W. Scherer, L. Pajdla, E. Herdtweck, W.A. Herrmann, *Chem. Ber.*
1992, 125, 43.
- [150.] Z. H. Zhou, J. J. Ye, H. Zhong, S. W. Ng, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct.
Rep. Online* **2002**, 58, m326.
- [151.] T. Kemmitt, A. M. Mills, G. J. Gainsford, *Aust. J. Chem.* **2001**, 54, 37.
- [152.] G. G. Bombi, B. Corain, A. A. Sheikh-Osman, G. C. Valle, *Inorg. Chim. Acta*
1990, 171, 79.
- [153.] K. D. Singh, S. C. Jain, T. D. Sakore, A. B. Biswas, *Acta Crystallogr., Sect.
B: Struct. Sci.* **1975**, 31, 990.
- [154.] J. Thun, Dissertation, Universität Bayreuth, **2009**.

- [155.] R. S. Barbieri, V. R. Terra, A. M. Netto, J. C. Rocha, *Quim. Nova* **1995**, *18*, 40.
- [156.] E. M. Larsen, E. H. Homeier, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 2687.
- [157.] P. A. Demkowicz, Dissertation, University of Florida, **2001**.
- [158.] G. R. Desiraju, T. Steiner, *The Weak Hydrogen Bond; In Structural Chemistry and Biology*, University Press, Oxford **2002**.
- [159.] R. Baggio, M. T. Garland, M. Perec, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 737.
- [160.] R. Baggio, M. T. Garland, M. Perec, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3198.
- [161.] C. Boudaren, J. P. Auffredic, M. Loueer, D. Loueer, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 2324.
- [162.] S. Morris, M. J. Almond, C. J. Cardin, M. G. B. Drew, D. A. Rice, Y. Zubavichus, *Polyhedron* **1998**, *17*, 2301.
- [163.] Y. L. Fu, J. L. Ren, S. W. Ng, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2005**, *61*, m491.
- [164.] Y. L. Fu, J. L. Ren, Z. W. Xu, S. W. Ng, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2005**, *61*, m2397.
- [165.] L. Mishra, R. Prajapati, G. Govil, *Natl. Acad. Sci. Lett.* **2007**, *30*, 197.
- [166.] J. Rose, T. J. M. De Bruin, G. Chauveteau, R. Tabary, J. L. Hazemann, O. Proux, A. Omari, H. Toulhoat, J. Y. Bottero, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 2910.
- [167.] T. C.W. Mak, *Can. J. Chem.* **1968**, *46*, 3491
- [168.] L. Infantes, J. Chisholm, S. Motherwell, *Cryst. Eng. Comm.* **2003**, *5*, 480.
- [169.] L. Infantes, S. Motherwell, *Cryst. Eng. Comm.* **2002**, *4*, 454.
- [170.] J. Rose, G. Chauveteau, R. E. Tabary, M. Renard, A. Omari, H. E. Toulhoat, *J. Synchr. Rad.* **2001**, *8*, 686.
- [171.] A. K. Rappe, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard, III, W. M. Skiff, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10024.
- [172.] Q. Wang, R. Powell, Persönliche Mitteilung, **2006**.

- [173.] H. E. Lundager Madsen, R. Boistelle, *J. Chem. Soc. Faraday Trans 1* **1979**, 75, 1254.
- [174.] J. W. Ely, *Stimulation engineering handbook*, PennWell, Tulsa **1994**.
- [175] F. Takasaki, N. Ogawa, I. Watanabe, T. Suzuki, Y. Nakajima, T. Wakita, R. Suzuki, *Bunseki Kagaku* **2010**, 59, 447.

9 Lebenslauf

"Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten"

10 Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel

**„Erkenntnisgewinne aus der Kristallgenese-
Experimente für die Erdölindustrie ”**

selbst verfasst und keine außer den angegebenen Hilfsmitteln und Quellen benutzt habe, und dass die Arbeit in dieser oder ähnlicher Form noch bei keiner anderen Universität eingereicht wurde.

Essen, im September 2010